

ALEKSANDRA GOUVEIA SANTOS GOMES DA SILVA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO NIÓBIO E DO
TÂNTALO SOB CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO PARA
DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR DE MONITORAMENTO DE
PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO**

CURITIBA

2012

ALEKSANDRA GOUVEIA SANTOS GOMES DA SILVA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO NIÓBIO E DO
TÂNTALO SOB CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO PARA
DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR DE MONITORAMENTO DE
PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Tese apresentada ao Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de A. Ponte

CURITIBA

2012

Silva, Aleksandra Gouveia Santos Gomes da

Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio e do tântalo sob carregamentos de hidrogênio para desenvolvimento de um sensor de monitoramento de permeação de hidrogênio / Aleksandra Gouveia Santos Gomes da Silva. - Curitiba, 2012.

153 f. : il.; graf., tab.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE.
Orientador: Haroldo de Araújo Ponte

1. Metais – Fragilização por hidrogênio. 2. Eletroquímica - Nióbio - Tântalo. I. Ponte, Haroldo de Araújo. II. Título.

CDD 546.52

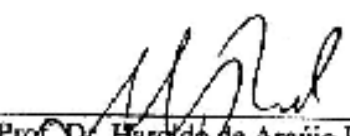


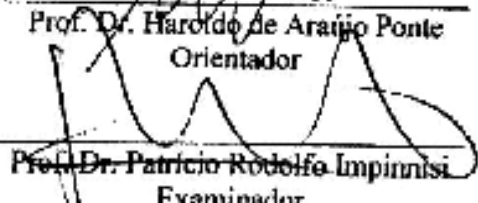
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais
Setor de Tecnologia

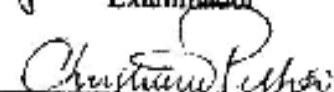
RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO


Aos nove dias do mês de novembro de 2012, no Auditório 1 - Prédio da Engenharia Química - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a quinquagésima segunda defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia de Materiais. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Haroldo de Araújo Ponte (UFPR), Cyro Ketzer Saul (UFPR), Patricio Rodolfo Impinnisi (UFPR), Cesar Vitorio Franco (UFSC), Christiana Andrade Pessoa (UEPG). Às 09:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **ALEKSANDRA GOUVEIA SANTOS GOMES DA SILVA** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada "ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO NÍOBIO E DO TÂNTALO SOB CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO PARA DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR DE MONITORAMENTO DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO." Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

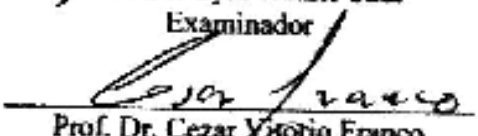
Curitiba, 09 de novembro de 2012.


Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
Orientador


Prof. Dr. Patricio Rodolfo Impinnisi
Examinador


Prof. Dr. Christiana Andrade Pessoa
Examinador


Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul
Examinador


Prof. Dr. Cesar Vitorio Franco
Examinador

" Nada neste mundo ultrapassa a dignidade da pessoa humana. A vida é uma realidade concreta de um ser que tem a capacidade de amar e de servir a humanidade".

João Paulo II

Com muito amor dedico este trabalho

Aos meus pais Juraci e Maria

E ao meu esposo Irineu e

Em especial a pessoa que a poucos meses
se tornou a mais importante em minha vida,

meu filho João Pedro.

AGRADECIMENTOS

Quero expressar meus agradecimentos:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte, pelo crescimento pessoal e intelectual que me proporcionou; por sua compreensão e amizade.

À Universidade Federal do Paraná pela infra-estrutura concedida para a realização da pesquisa.

Ao Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação (PIPE), incluindo professores e alunos com os quais tive a oportunidade de conviver.

À Agência Nacional do Petróleo (ANP), pela concessão de bolsa de mestrado e taxa de bancada vinculada ao Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás (PRH 24 – ANP/MME/METC), apoio financeiro indispensável para a condução das pesquisas.

Aos meus queridos pais Juraci Vieira Santos e Maria do Carmo Gouveia Santos pelo incondicional apoio não só neste, mas em todos os projetos da minha vida, e por todos os esforços que já realizaram para que eu pudesse chegar aonde estou.

Ao meu esposo, Eng. Irineu Gomes da Silva Filho, por seu incomparável auxílio durante toda a pesquisa, contribuindo na forma de relevantes comentários e sugestões, além de seu decisivo estímulo diante das dificuldades encontradas.

A todos os amigos do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA), Luciana, Lilian, Nice, Renata, Eveline e aos demais que passaram pelo mesmo, pela maravilhosa convivência e pelas proveitosas conversas, técnicas ou não.

A CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) pela concessão das amostras de nióbio e ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo (USP) do campus de Lorena pelas amostras de tântalo.

Ao Prof Wido H. Schreiner (LSI - UFPR) pelas análises de XPS e pelas discussões.

A todos aqueles que por ventura não tenham sido acima citados, mas que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a execução deste trabalho.

E, finalmente, a Deus, força propulsora da minha existência.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	8
Lista de Figuras	10
Lista de Tabelas	21
Lista de siglas e abreviaturas	22
RESUMO	24
ABSTRACT	25
1. Introdução	27
1.1. Motivação	27
1.2. Objetivos do trabalho	30
2. Estado da arte	33
2.1. Detecção de hidrogênio permeado	33
2.1.1. Sensores eletroquímicos	33
2.1.2. Sensores de pressão	36
2.1.3. Sensores de vácuo	39
2.1.4. Sensores de células combustíveis	39
2.1.5. Sensor proposto	41
3. Fundamentação teórica	44
3.1.1. Introdução	44
3.1.2. Tipos de danos relacionados ao hidrogênio	45
3.2. Permeação de hidrogênio	49
3.2.1. Fatores que influenciam a permeação de hidrogênio	49
3.2.2. Aspecto eletroquímico	51
3.2.3. Reações de geração de hidrogênio na indústria de petróleo	53
3.2.4. Fisorção e Quimisorção do hidrogênio	54
3.2.5. Eletroadsorção do hidrogênio	55
3.2.6. Curvas de Vulcano	55
3.3. Aspectos gerais do tântalo e do nióbio	57
3.3.1. Tântalo	57
3.3.2. Nióbio	59
3.3.3. Eletroquímica do nióbio e tântalo	60
4. Materiais e métodos	69
4.1. Materiais utilizados	69
4.1.1. Célula eletroquímica e eletrodos	69
4.1.2. Equipamentos	72
4.1.3. Ensaio de caracterização dos sistemas em estudo	72
4.2. Técnicas utilizadas	73
4.2.1. Voltametria cíclica	73
4.2.2. Potencial de circuito aberto	75
4.2.3. Cronopotenciometria	75
4.2.4. Espectroscopia de Impedância eletroquímica	78
4.2.5. Análise de XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X)	83
5. Resultados e discussões	86

5.1. Análise da estabilidade dos óxidos formados espontaneamente	86
5.1.1. Voltamograma cíclico do nióbio e tântalo	86
5.1.2. Comparação entre comportamentos do nióbio e do tântalo apartir das análises dos voltamogramas cíclicos	88
5.2. Variação no potencial de circuito aberto com o carregamento de hidrogênio	89
5.2.1. Nióbio sem voltametria cíclica antecedendo os ciclos	89
5.2.2. Nióbio com voltametria cíclica antecedendo os ciclos	94
5.2.3. Tântalo sem voltametria cíclica antecedendo os ciclos	97
5.2.4. Tântalo com voltametria cíclica antecedendo os ciclos	101
5.2.5. Comparação dos sistemas estudados	104
5.2.6. Relação entre o potencial de equilíbrio e a concentração de hidrogênio gerado	105
5.3. Caracterização eletrônica dos sistemas através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	107
5.3.1. Análise dos diagramas de Nyquist e de Bode para os sistemas estudados	108
5.3.2. Análise da variação da resistência de polarização e da capacitância do sistema Nb/Nb ₂ O ₅ sem e com voltametria cíclica antes do ciclos de carregamento	112
5.3.3. Análise da variação da resistência de polarização e da capacitância do sistema Ta/Ta ₂ O ₅ sem e com voltametria cíclica antes do ciclos de carregamento	114
5.3.4. Comparação entre os sistemas avaliados	116
5.4. Caracterização da superfície do metal através de Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)	116
6. Conclusões	122
7. Sugestões para trabalhos futuros	125
8. Referências Bibliográficas	127
Anexo A – Curvas dos potenciais de circuito aberto após cada ciclo de carregamento de hidrogênio para o Sistema nióbio/óxido sem voltametria cíclica inicial	137
Anexo B – Curvas dos potenciais de circuito aberto após cada ciclo de carregamento de hidrogênio para o Sistema nióbio/óxido com voltametria cíclica inicial	142
Anexo C – Curvas dos potenciais de circuito aberto após cada ciclo de carregamento de hidrogênio para o Sistema tântalo/óxido sem voltametria cíclica inicial	145
Anexo D – Curvas dos potenciais de circuito aberto após cada ciclo de carregamento de hidrogênio para o Sistema tântalo/óxido com voltametria cíclica inicial	150

Lista de Figuras

FIGURA 1 - ESTRUTURAS DE AÇO QUE APRESENTARAM FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO ...	29
FIGURA 2 - SENSOR BIMETÁLICO, CONSTITUÍDO DE UM PAR SENSOR E OUTRO DE REFERÊNCIA [MAUL <i>ET AL.</i> , 2001].	36
FIGURA 3 - SENSOR DE PRESSÃO POR INSERÇÃO [CORREA, 1999]	37
FIGURA 4 - SENSORES DE PRESSÃO EXTERNOS [CORREA, 1999]	38
FIGURA 5 - VISTA DE UMA SONDA DE PRESSÃO EXTERNA PRESA AO TUBO SOB MONITORAÇÃO ATRAVÉS DE BRAÇADEIRAS [CORREA, 1999]	38
FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM SENSOR DE CÉLULA COMBUSTÍVEL [YÉPEZ & VERA, 1999]	41
FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SENSOR PROPOSTO INSTALADO NA ESTRUTURA EXPOSTA A GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO, DEMONSTRANDO O MATERIAL SENSOR (Nb/Nb ₂ O ₅), MATERIAL DE REFERÊNCIA (PLATINA) E O ELETRÓLITO	42
FIGURA 8 - TIPOS DE DANOS POR HIDROGÊNIO. SOHIC - TRINCAS INDUZIDAS POR HIDROGÊNIO E ORIENTADAS SOB TENSÃO; HIC - TRINCAS INDUZIDAS POR HIDROGÊNIO; SSC - TRINCAS INDUZIDAS POR SULFETOS; ZTA – ZONAS TERMICAMENTE AFETADAS [AL-ANEZI, 1999 IN SILVA, 2002]	45
FIGURA 9 - BOLHAS SUPERFICIAIS NA SUPERFÍCIE DE UM AÇO-CARBONO CAUSADA POR EMPOLAMENTO [GENTIL, 2003]	46
FIGURA 10 - TRINCA INDUZIDA POR HIDROGÊNIO EM ESTRUTURA METÁLICA	47
FIGURA 11 - TRINCA INDUZIDA POR HIDROGÊNIO ORIENTADA POR TENSÃO EM UMA ESTRUTURA METÁLICA	48
FIGURA 12 - TRINCAS INDUZIDAS POR SULFETO PODEM OCORRER QUANDO A CORROSÃO POR H ₂ S É ACELERADA POR TENSÕES	49
FIGURA 13 - CURVA DE VULCANO PARA REAÇÕES DE HIDROGÊNIO (HER). RELAÇÃO ENTRE LOG I ₀ PARA HER E A FORÇA DE LIGAÇÃO M-H .[JERKIEWICZ, 1998; JERKIEWICZ ET AL., 2000]	56
FIGURA 14 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POTENCIAL-PH PARA O SISTEMA ÁGUA-NÍÓBIO, A 25°C [POURBAIX, 1974]	62
FIGURA 15 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POTENCIAL-PH PARA O SISTEMA ÁGUA-TÂNTALO, A	

25°C [POURBAIX, 1974].....	63
FIGURA 16 - (A) FOTO E (B) VISTA EXPLODIDA DA CÉLULA DE ELETRODO PLANO E DETALHE DO ELETRODO AUXILIAR.....	70
FIGURA 17 - ELETRODO DE PLATINA ACOPLADO NA CÉLULA ELETROQUÍMICA PLANA MODELO EG&G PARC FLAT CELL.....	71
FIGURA 18 - FOTO DOS ELETRODOS DE REFERÊNCIA, DE TRABALHO E O AUXILIAR UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS.	71
FIGURA 19 - PERTURBAÇÃO EM UM EXPERIMENTO DE VOLTAMETRIA CÍCLICA	74
FIGURA 20 - VOLTAMOGRAMA TÍPICO PARA UM PAR REDOX REVERSÍVEL $O + ne^- \leftrightarrow R$	75
FIGURA 21 - DIFERENTES TIPOS DE TÉCNICAS DE CONTROLE DE CORRENTE (A) CRONOPOTENCIOMETRIA DE CORRENTE CONSTANTE, (B) CRONOPOTENCIOMETRIA DE AUMENTO LINEAR DE CORRENTE, (C) CRONOPOTENCIOMETRIA DE CORRENTE REVERSA E (D) CRONOPOTENCIOMETRIA CÍCLICA [BARD, 1980].....	77
FIGURA 22 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO PARA UMA CRONOPOTENCIOMETRIA DE UM SISTEMA [GREEF, 1985].	78
FIGURA 23 - FORMA DE ONDA AC PARA O POTENCIAL APLICADO E A CORRENTE RESULTANTE.....	79
FIGURA 24 - VETOR EM TERMOS DE COORDENADAS REAL (I) E IMAGINÁRIO (I'')	80
FIGURA 25 - CIRCUITO EQUIVALENTE PARA UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA	81
FIGURA 26 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA UM SISTEMA ELETROQUÍMICO SIMPLES	81
FIGURA 27 - DIAGRAMA DE BODE PARA SISTEMA ELETROQUÍMICO SIMPLES.	82
FIGURA 28 - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO PARA O NÍOBIO OBTIDO IMEDIATAMENTE APÓS A SUA IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE 0,1M DE NaOH, PH 13, A 25°C; NUMA FAIXA DE POTENCIAIS DE -1,3V A 1,5V.....	87
FIGURA 29 - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO PARA O TÂNTALO OBTIDO IMEDIATAMENTE APÓS A SUA IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE 0,1M DE NaOH, PH 13, A 25°C; NUMA FAIXA DE POTENCIAIS DE -1,3V A 1,5V.....	87
FIGURA 30 - CRONOPOTENCIOMETRIA PARA O SISTEMA NÍOBIO/ÓXIDO COM APLICAÇÃO DE DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM ² DURANTE 10MIN EM SOLUÇÃO DE 0,1M DE NaOH, PH 13, A 25°C.	90
FIGURA 31 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NÍOBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM ² , SEM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--)	

CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5	91
FIGURA 32 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM ² , SEM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5	
	92
FIGURA 33 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM ² , SEM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5	
	92
FIGURA 34 – VARIAÇÃO DOS POTENCIAIS DE CIRCUITO ABERTO DO SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO APÓS 90MIN EM SOLUÇÃO COM O NÚMERO DE CICLOS DE CARREGAMENTO EM CADA CONDIÇÃO AVALIADA EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, PH 13 À 25°C, SEM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO.....	
	93
FIGURA 35 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM ² , COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5	
	95
FIGURA 36 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM ² , COM VOLTAMETRIA CÍCLICA INICIAL	
	96
FIGURA 37 -POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM ² , COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5	
	96
FIGURA 38 - VARIAÇÃO DOS POTENCIAIS DE CIRCUITO ABERTO DO SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO APÓS 90MIN EM SOLUÇÃO COM O NÚMERO DE CICLOS DE CARREGAMENTO EM CADA CONDIÇÃO AVALIADA EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, PH 13 À 25°C, COM VOLTAMETRIA CÍCLICA INICIAL ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO.....	
	97
FIGURA 39 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO DE TÂNTALO	

EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM² (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 599

FIGURA 40 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM² (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 599

FIGURA 41 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM² (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 ...100

FIGURA 42 – VARIAÇÃO DOS POTENCIAIS DE CIRCUITO ABERTO DO TÂNTALO APÓS 90MIN EM SOLUÇÃO COM O NÚMERO DE CICLOS DE CARREGAMENTO EM CADA CONDIÇÃO AVALIADA EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, PH 13 À 25°C, SEM VOLTAMETRIA CÍCLICA INICIAL ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO101

FIGURA 43 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM², COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5102

FIGURA 44 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM², COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5102

FIGURA 45 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM², COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5103

FIGURA 46 – VARIAÇÃO DO POTENCIAL DO CIRCUITO ABERTO DO TÂNTALO APÓS 90MIN COM O NÚMERO DE CICLOS DE CARREGAMENTO, COM VOLTAMETRIA CÍCLICA INICIAL EM CADA CONDIÇÃO AVALIADA EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, PH 13 À 25°C104

FIGURA 47 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO COM CARREGAMENTO

DE HIDROGÊNIO COM DENSIDADE DE CORRENTE DE 40MA/CM ² E 10MIN EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C. (A) SEM VOLTAMETRIA CÍCLICA INICIAL (B) COM VOLTAMETRIA CÍCLICA INICIAL	109
FIGURA 48 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO COM CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO COM DENSIDADE DE CORRENTE DE 40MA/CM ² E 10MIN EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C. (A) SEM VOLTAMETRIA CÍCLICA INICIAL (B) COM VOLTAMETRIA CÍCLICA INICIAL	109
FIGURA 49 - DIAGRAMA DE BODE PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO DO PRIMEIRO CICLO DE CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO COM DENSIDADE DE CORRENTE DE 40MA/CM ² E 10MIN EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C (A) SEM VOLTAMETRIA CÍCLICA INICIAL (B) COM VOLTAMETRIA CÍCLICA INICIAL.....	110
FIGURA 50 - DIAGRAMA DE BODE PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO DO PRIMEIRO CICLO DE CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO COM DENSIDADE DE CORRENTE DE 40MA/CM ² E 10MIN EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C (A) SEM VOLTAMETRIA CÍCLICA INICIAL (B) COM VOLTAMETRIA CÍCLICA INICIAL.....	111
FIGURA 51 - RESULTADOS DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PARA ÓXIDO DE NÍÓBIO SUPERFICIAL EM RELAÇÃO AO NÚMERO DE CICLOS DE CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M À 25°C (A) SEM VOLTAMETRIA INICIAL (B) COM VOLTAMETRIA INICIAL.....	113
FIGURA 52 - RESULTADOS DE CAPACITÂNCIA PARA ÓXIDO DE NÍÓBIO SUPERFICIAL EM RELAÇÃO AO NÚMERO DE CICLOS DE CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M À 25°C (A) SEM VOLTAMETRIA INICIAL (B) COM VOLTAMETRIA INICIAL	114
FIGURA 53 - RESULTADOS DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PARA ÓXIDO DE TÂNTALO SUPERFICIAL EM RELAÇÃO AO NÚMERO DE CICLOS DE CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M À 25°C (A) SEM VOLTAMETRIA INICIAL (B) COM VOLTAMETRIA INICIAL.....	115
FIGURA 54 - RESULTADOS DE CAPACITÂNCIA PARA ÓXIDO DE TÂNTALO SUPERFICIAL EM RELAÇÃO AO NÚMERO DE CICLOS DE CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M À 25°C (A) SEM VOLTAMETRIA INICIAL (B) COM VOLTAMETRIA INICIAL	115
FIGURA 55 - ESPECTRO COMPLETO DE XPS PARA A SUPERFÍCIE DO ÓXIDO DE NÍÓBIO PRESENTE APÓS O PRIMEIRO CICLO DE CARREGAMENTO UTILIZANDO 40MA/CM ² E COM 10MIN DE DURAÇÃO EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M , 25°C	117
FIGURA 56 - ANÁLISE DE XPS PARA A SUPERFÍCIE DO ÓXIDO DE NÍÓBIO SOB CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO DE 40MA/CM ² E 10MIN DE DURAÇÃO, 0,1M NAOH, 25°C	

(A) CICLO 1; (B) CICLO 5.....	118
FIGURA 57 - ESPECTRO COMPLETO DE XPS PARA A SUPERFÍCIE DO ÓXIDO DE TÂNTALO PRESENTE APÓS O PRIMEIRO CICLO DE CARREGAMENTO UTILIZANDO 40MA/CM ² E COM 10MIN DE DURAÇÃO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M , 25°C	119
FIGURA 58 - ANÁLISE DE XPS PARA A SUPERFÍCIE DO ÓXIDO DE TÂNTALO SOB CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO DE 40MA/CM ² E 10MIN DE DURAÇÃO, 0,1M NaOH, 25°C (A) CICLO 1; (B) CICLO 5.....	120
FIGURA 59 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM ² , SEM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5	137
FIGURA 60 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 20 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM ² , SEM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5	137
FIGURA 61 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 30 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM ² , SEM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5	138
FIGURA 62 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA SEM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM ² , COM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5	138
FIGURA 63 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA SEM DURAÇÃO DE 20 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM ² , COM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5	139
FIGURA 64 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA	

SEM DURAÇÃO DE 30 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM², COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 139

FIGURA 65 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA SEM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM², COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 140

FIGURA 66 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA SEM DURAÇÃO DE 20 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM², COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 140

FIGURA 67 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA SEM DURAÇÃO DE 30 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM², COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 141

FIGURA 68 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM², COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 142

FIGURA 69 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 20 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM², COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 142

FIGURA 70 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 30 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM², COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 143

FIGURA 71 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO

DE NAOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM², COM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 143

FIGURA 72 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 30 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM², COM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 144

FIGURA 73 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM², COM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 144

FIGURA 74 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM², SEM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 145

FIGURA 75 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 20 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM², SEM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 145

FIGURA 76 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 30 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM², SEM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 146

FIGURA 77 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM², SEM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 146

FIGURA 78 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 20 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM², SEM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 147

FIGURA 79 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 30 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM², SEM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 147

FIGURA 80 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM², SEM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 148

FIGURA 81 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 20 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM², SEM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 148

FIGURA 82 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 30 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM², SEM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 149

FIGURA 83 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM², COM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 150

FIGURA 84- POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 20 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM², COM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO

(--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 150

FIGURA 85 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 30 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM², COM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO
(--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 151

FIGURA 86 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM², COM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO
(--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 151

FIGURA 87 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 20 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM², COM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO
(--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 152

FIGURA 88 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 30 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM², COM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO
(--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 152

FIGURA 89- POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM², COM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO
(--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 153

FIGURA 90 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 20 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM², COM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO
(--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 153

FIGURA 91- POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 30 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA

DE 80MA/CM², COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO
(--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5 154

Lista de Tabelas

TABELA 1 – RESERVAS E PRODUÇÃO MUNDIAL DE TÂNTALO.[PONTES, 2010]	58
TABELA 2 – RESERVA E PRODUÇÃO MUNDIAL DE NIÓBIO [JÚNIOR, 2010]	60

Lista de siglas e abreviaturas

a_H	atividade do H^+
a_{H_2O}	atividade da H_2O
a_{OH^-}	atividade do OH^-
EL	energia de ligação
ac	corrente alternada
C	concentração de hidrogênio na matriz
C_o	concentração máxima de armazenagem de hidrogênio na matriz
C_{dc}	capacitância da dupla camada
CE	contra eletrodo
E	potencial de equilíbrio
E'	componente real do potencial
E''	componente imaginário do potencial
ECS	eletrodo de calomelano saturado
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ER	eletrodo de referencia
ET	eletrodo de trabalho
F	Faraday, ≈ 96.500 C/mol;
H_{abs}	hidrogênio absorvido na matriz metálica
H_{ads}	hidrogênio adsorvido na matriz metálica
$h\nu$	energia do fóton
I	Corrente
I_o	densidade de corrente
I'	componente real da corrente
I''	componente imaginária da corrente
OCP	Potencial de circuito aberto
P_{H_2}	pressão equivalente de H_2
R	constante universal dos gases, 0,082 atm.l /mol.K
R_p	resistência de polarização

$R\Omega$	resistência ôhmica
T	temperatura
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X
Z	Impedância
Z'	componente real da impedância
Z''	componente imaginária da impedância
γ	coeficiente de interação entre H_{abs} - H_{abs} adjacentes
γ_s	coeficiente de interação entre H_{ads} - H_{ads} adjacentes
θ	ângulo de fase
ω	freqüência angular
τ	constante de tempo
ϕ_{sp}	função de trabalho do espectrômetro
φ	cobertura superficial de equilíbrio por hidrogênio adsorvido

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de sensores de permeação de hidrogênio através da avaliação da alteração do potencial eletroquímico do nióbio e do tântalo sob carregamentos de hidrogênio, ambos na forma metálica. Este trabalho foi baseado na utilização das técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica, potencial de circuito aberto (OCP), cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para o sistema submetido a diferentes condições de carregamento de hidrogênio, além de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para caracterização do óxido formado. Através dos resultados de voltametria cíclica e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi possível analisar a estabilidade dos óxidos formados. Nos ensaios de potencial de circuito aberto observou a sensibilidade dos sistemas com os carregamentos de hidrogênio, já com as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram verificadas as características elétricas das superfícies dos dois metais avaliados

Palavras-chaves – eletroquímica do nióbio e do tântalo, fragilização por hidrogênio, sensor de hidrogênio, permeação de hidrogênio, atividade do tântalo e do nióbio ao hidrogênio

ABSTRACT

This work aims at the development of sensors for hydrogen permeation through the evaluation of the changes in the niobium and tantalum electrochemical potential of hydrogen loadings of, both in metallic form. This work was based on the use of electrochemical techniques of cyclic voltammetry, open circuit potential (OCP), chronopotentiometry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for the system under different loading conditions hydrogen. Photoelectron spectroscopy ray X (XPS) was used to characterize the oxide formed. Through the results of cyclic voltammetry and photoelectron spectroscopy X-ray (XPS) it was possible to analyze the stability of the oxides formed. In tests of open circuit potential observed sensitivity of systems with loads of hydrogen, since the measures of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was observed electrical characteristics of the surfaces of the two metals evaluated.

Keywords - electrochemistry of niobium and tantalum, hydrogen embrittlement, hydrogen sensor, hydrogen permeation, activity of tantalum and niobium to hydrogen

CAPÍTULO 1

- INTRODUÇÃO –

1. INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO

Um dos mais importantes problemas que ocorre na indústria de petróleo é a corrosão por CO_2 e/ou H_2S . Particularmente, o H_2S causa severos danos a equipamentos da indústria de petróleo, pois o hidrogênio gerado por reações de corrosão pode ser facilmente absorvido pelo metal levando a formar trincas induzidas por hidrogênio (HIC) [AZEVEDO *et al.*, 1999].

Durante o processo de craqueamento catalítico, um dos processos envolvidos no refino do petróleo, em que se obtém produtos mais leves a partir do gasóleo, ocorre a formação de compostos como ácido sulfídrico (H_2S), ácido cianídrico (HCN) e amônia (NH_3), que determinam a corrosividade deste ambiente. Isto faz com que, dentre as diversas atividades de refino, estas unidades sejam normalmente as mais susceptíveis a danos por hidrogênio.

Uma característica notável do hidrogênio, a qual em grande parte é responsável pelo processo de fragilização, é a sua alta difusividade [JOHNSON, 1984], podendo ficar retido em forma de gás ou mesmo formando hidretos, os quais podem causar danos às propriedades mecânicas podendo até chegar a ruptura do material [HIRTH, 1984].

O significativo aumento na participação de petróleos com elevados teores de nitrogênio no total da produção nacional se constitui num desafio, em função da maior quantidade de compostos corrosivos gerados no seu processamento, tornando a monitoramento e a mitigação dos processos corrosivos aspectos vitais para a indústria petroquímica [CHAVEZ JR *et al.*, 2002].

As fraturas associadas com o hidrogênio, em particular, constituem mais de 25% das falhas que ocorrem em indústrias de óleo e gás. Análise de fraturas realizadas nos anos de 1980 em uma ampla diversidade de indústrias, mostrou o grau de problemas causados por corrosão e outros tipos de degradação dos

Introdução

materiais. [KERMANI, 1995].

O absorção de hidrogênio em metais é um problema sério em muitos processos eletroquímicos, como corrosão de metal, células de hidrogênio, eletrodeposição de metais, levando a fragilização destes metais ao hidrogênio, e com isso modificações em suas propriedades mecânicas.[CASANOVA, 1996].

Por ser um elemento químico de diâmetro muito pequeno, o hidrogênio pode ser encontrado em solução sólida na estrutura cristalina dos metais e suas ligas e mover-se por difusão (como um próton) no estado sólido com relativa facilidade. Alguns fatores contribuem para aumentar ou diminuir a facilidade com que o hidrogênio solubiliza-se e/ou difunde-se em materiais metálicos sólidos à temperatura ambiente: composição química, estrutura cristalina, microestrutura, taxa de deformação, presença de óxidos na superfície dos metais e temperatura.

Átomos de hidrogênio produzidos eletroquimicamente, assim como aqueles resultantes de outras formas de contaminação, podem entrar na rede cristalina e permear pelo metal. O mesmo afeta negativamente a qualidade e as propriedades do aço durante a sua fabricação e a sua aplicação nas condições de serviço.

O acúmulo de hidrogênio em sítios da rede pode enfraquecer as ligações metálicas e nuclear uma trinca, a qual, sob condições apropriadas, se propagará e levará à fratura dos componentes metálicos contaminados. O resultado disto é a falha catastrófica e prematura de componentes no ambiente de serviço com tensões aplicadas inferiores às de projeto, ou seja, a fragilização pelo hidrogênio.

A interação do hidrogênio com o metal pode ser classificada em três tipos principais:

1 – A reação de fragilização por hidrogênio aumenta com a geração de hidrogênio na superfície através de uma reação química. O hidrogênio gerado pode tanto formar bolhas na subsuperfície do metal como também no seu interior. Além disso, o hidrogênio pode precipitar na forma de hidretos na presença de elementos como zircônio, titânio, por exemplo, o que pode causar a degradação da matriz.

2 – O hidrogênio gerado no ambiente pode ser adsorvido na superfície como hidrogênio molecular (H_2) ou ser absorvido através da estrutura cristalina do metal após a dissociação na forma atômica (H^+)

Introdução

3 – A fragilização interna por hidrogênio, pode ocorrer durante o processo de fabricação do aço, no qual o hidrogênio permeia na estrutura cristalina. Ele fragiliza o aço depois de um período, o qual é função da concentração, da temperatura e do estado de tensões do metal. [TIWARI, 2000]

Na Figura 1 é possível observar estruturas que sofreram fragilização por hidrogênio.

O hidrogênio produz a degradação de metais, quando exposto a atmosferas onde hidrogênio pode ser absorvido no material, que resulta em redução de seu desempenho mecânico. A severidade e o tipo do dano causado pelo hidrogênio dependem de vários fatores, tais como fonte de hidrogênio - externa (gasoso)/interna (dissolvido), tempo de exposição, condições ambientais, tipos de ligas e seu método de produção, descontinuidades no metal, tensão residual aplicada. [KOT, 2001]

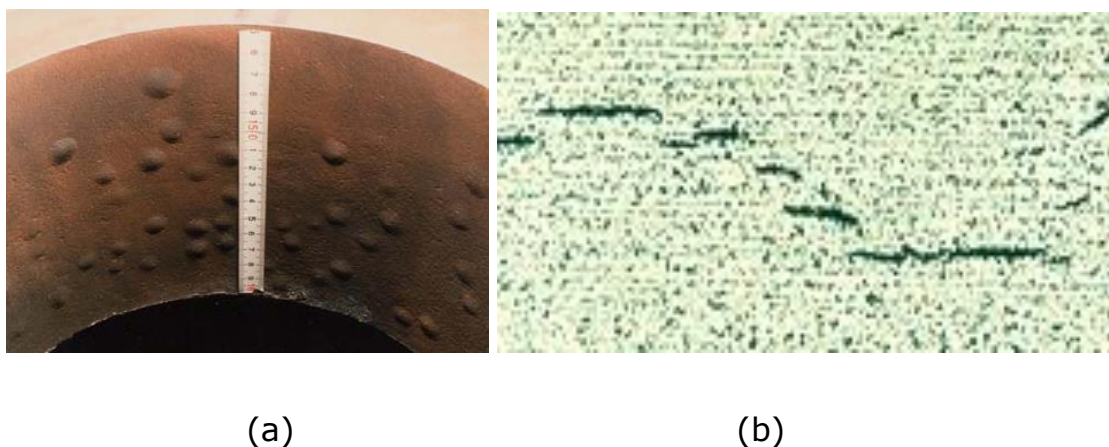


FIGURA 1 - ESTRUTURAS DE AÇO QUE APRESENTARAM FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO
(A) EMPOLAMENTO POR HIDROGÊNIO (B) TRINCAS INDUZIDAS POR HIDROGÊNIO

Na prática, o principal problema encontrado é como quantificar, de modo seguro, rápido e economicamente viável, a formação de hidrogênio próximo a uma superfície sujeita à corrosão de modo a utilizar medidas de controle para evitar os danos severos que podem ser causados [CORREA, 1999]. A detecção da penetração do hidrogênio, através de sensores, é uma das formas de monitoramento mais eficiente utilizadas permitindo o controle do processo de deterioração, aumentando a vida útil dos equipamentos de processo [PONTE et

Introdução

al., 2001; SILVA, 2002]. Esta utilização de sensores é realizada até os dias de hoje em indústrias de processos, as quais podem gerar hidrogênio e o mesmo penetrar na estrutura metálica dos equipamentos.

O desenvolvimento de novas tecnologias de monitoramento cada vez mais sensíveis e rápidas traz impactos importantes do ponto de vista econômico, ambiental e de segurança, dos quais podem ser citados: redução dos custos com perdas de equipamentos e de produtos, custos de manutenção e de reparos e perdas por lucro cessante; auxilia na previsão de manutenção e na avaliação das melhores alternativas de controle da corrosão (inibidores, por exemplo); aumento do potencial de processamento de petróleo mais agressivos, o que representaria uma grande vantagem para a economia do país e os disponíveis no mercado internacional a baixos preços apresentam teores elevados de compostos nitrogenados; significativa diminuição do potencial de riscos às pessoas e ao meio ambiente, lembrando que os produtos processados por este tipo de indústria são, em sua maioria, inflamáveis e tóxicos.

1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo geral deste trabalho é o estudo eletroquímico dos sistemas nióbio/pentóxido de nióbio ($\text{Nb}/\text{Nb}_2\text{O}_5$) e tântalo/pentóxido de tântalo ($\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5$) sob carregamentos de hidrogênio com a finalidade de utilizá-los na construção de sensores de detecção de hidrogênio. Este sensor eletroquímico será instalado em equipamentos ou tubulações que operam em contato com produtos corrosivos que podem gerar hidrogênio, o qual é danoso às propriedades mecânicas dos mesmos (causando fragilização por hidrogênio).

Ainda, com a finalidade de obter um estudo mais completo destes sistemas, este trabalho tem como objetivos específicos:

- Avaliar a variação do potencial eletroquímico dos sistemas com carregamentos cíclicos de hidrogênio através da técnica de potencial de circuito aberto
- Avaliar a reversibilidade dos sistemas

Introdução

- Avaliar as características dos óxidos de nióbio e tântalo formados pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)
- Avaliar a estabilidade dos óxidos de nióbio e tântalo formados pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e voltametria cíclica

CAPÍTULO 2

- ESTADO DA ARTE -

2. ESTADO DA ARTE

2.1. DETECÇÃO DE HIDROGÊNIO PERMEADO

A fragilização por hidrogênio pode ser considerada como um dos mais perigosos fenômenos que afetam as propriedades mecânicas dos metais, capazes de produzir uma perda de ductilidade e fraturas, sem nenhum esforço mecânico aplicado. Este fenômeno não é compreendido completamente e a detecção da fragilização por hidrogênio, em detalhes, parece ser um dos aspectos mais difíceis do problema.

Um grande esforço tem sido feito no momento para obter um sensor de hidrogênio com tempo de resposta curto, de fácil instalação, com pouca manutenção, e que forneça resultados precisos e exatos, com integração para sistemas de processamento de dados e, é claro, com o menor custo possível, uma vez que o processo de deterioração que ocorre em plantas de processamento contínuo necessita de uma ação corretiva rápida.

Os sensores para hidrogênio permeado em estruturas metálicas desenvolvidos até agora pode ser classificados em 4 grupos principais: sensores de pressão, sensores de vácuo, sensores eletroquímicos, e sensores de células combustíveis, os quais serão descritos a seguir [CORREA, 1999].

2.1.1. Sensores eletroquímicos

Dois tipos principais de sensores eletroquímicos estão disponíveis, os sensores amperométricos e os sensores potenciométricos. Os sensores são acoplados na superfície externa da tubulação para monitorar o hidrogênio no aço.

O sensor amperométrico mede o fluxo equivalente de hidrogênio através do aço, no qual a concentração na superfície de entrada do aço pode ser estimada. [DEVANATHAN *et al.*, 1963; HAY, 1988 in MORRIS *et al.*, 1995]. O

sensor potenciométrico mede a pressão equivalente do hidrogênio (p_{H2eq}) no aço [MORRIS *et al.*, 1989 in MORRIS *et al.*, 1995]

O sensor amperométrico foi desenvolvido por Devanathan e Stachurski, no qual uma membrana metálica é carregada com hidrogênio em uma de suas superfícies em concentração constante. As condições da célula são impostas de forma que a concentração de hidrogênio no outro lado da membrana metálica seja igual a zero. Devido a diferença de concentração de hidrogênio, ocorre um fluxo de hidrogênio atômico através da membrana metálica, o qual é imediatamente oxidado em hidrogênio iônico, provocando uma variação na densidade de corrente equivalente ao fluxo de hidrogênio atômico [MORRIS *et al.*, 1995]. Alguns autores tem utilizado este sensor como um meio para desenvolvimento de novos sensores ou até mesmo para avaliar a permeabilidade do hidrogênio em diversos materiais.

Vertin *et al.* [2002] utilizou a técnica de Devanathan e Stachurski para fazer um comparativo entre soluções empregadas como oxidantes em ensaios de permeação de hidrogênio em aço C-Mn ASTM 516. Neste estudo foi possível verificar que o fluxo de hidrogênio obtido para as mesmas condições por permeação depende da composição da solução anódica, responsável pela oxidação do hidrogênio.

Danielson [2002] investigou a permeação de hidrogênio em ligas de alumínio através do método de Devanathan e Stachurski. O autor obteve os valores de coeficiente de difusão de duas ligas de alumínio (AA5083 e AA 6061) em meio de 3,5% de NaCl.

Cheng [2007] analisou a permeação de hidrogênio através do aço X-65 através de Devanathan e Stachurski em diferentes soluções simulando o pH das substâncias que estão em contato com este aço quando utilizado em tubulações da indústria de petróleo. Neste estudo foi possível obter a difusividade do hidrogênio na rede cristalina.

O sensor potenciométrico desenvolvido por Fray e Morris pode ser representado por:

H,Pt | Nafion | Referência

no qual, H,Pt representa hidrogênio (gás puro ou em solução sólida) em equilíbrio com platina (Pt). Nafion é um ácido perfluorosulfônico, e o eletrodo de referência é composto de uma mistura de sulfatos hidratados de Fe(II) e Fe(III). Morris e Wan, baseados na Equação de Nernst, desenvolveram uma expressão para demonstrar a diferença de potencial no sensor:

$$E_I = E_I^{01} - \frac{RT}{F} \cdot \ln a_H = E_I^{02} - \frac{RT}{F} \cdot \ln P_{H_2(eq)} \quad \text{EQUAÇÃO 1}$$

no qual, E^{01} e E^{02} são os potenciais padrão, e a_H e $P_{H_2(eq)}$ são a atividade ao hidrogênio do metal e a pressão equivalente, respectivamente [MORRIS, 1994 e 1995].

O sensor bimetálico proposto por Corrêa [1999] consiste num sensor que utiliza alterações nas propriedades físicas de uma junção de condutores dissimilares, como os largamente utilizados em termopares para medir temperatura. Tais alterações são uma função da diferença de densidade eletrônica na rede atômica de cada material, a qual é extremamente influenciada pelo fluxo de hidrogênio atômico (H^0) através desta junção. A montagem é feita de tal forma que o par sensor esteja sujeito à permeação de hidrogênio e o de referência, não. A passagem de hidrogênio pelo par sensor provoca alterações nas propriedades físicas. Os pares sensor e de referência, como mostra a Figura 2 são ambos conectados a medidores de propriedades elétricas, como por exemplo, potencial elétrico, sendo a diferença das propriedades elétricas entre os pares uma função do fluxo de hidrogênio permeado [MAUL *et al.*, 2001].

Um sensor eletroquímico para monitorar o fluxo de hidrogênio em metais, para uso em temperaturas ambientes, foi proposto por Ke *et al.* [2001]. Neste sensor, um eletrodo poroso foi utilizado como eletrodo auxiliar, e uma camada de níquel eletrodepositada sobre o metal a ser monitorado como o eletrodo de trabalho para a oxidação do hidrogênio atômico a ser permeado no metal. Ele utilizou da técnica de saltos de densidades de corrente para observar a variação da resposta do sensor. Com isso pode observar que o aumento da densidade de

corrente ocorria um aumento na magnitude do sinal do sensor, que seria um indício da variação concentração de hidrogênio.

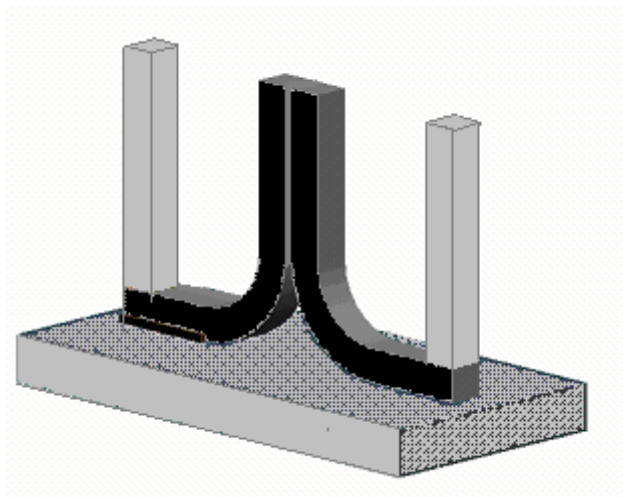


FIGURA 2 - SENSOR BIMETÁLICO, CONSTITUÍDO DE UM PAR SENSOR E OUTRO DE REFERÊNCIA [MAUL *ET AL.*, 2001].

2.1.2. Sensores de pressão

Sensores de pressão estão baseados em medir a pressão gerada por hidrogênio gasoso (H_2) formado pela recombinação entre átomos de hidrogênio (H^0), quando estes átomos atravessam a superfície permeada pelo hidrogênio, ou as paredes de um tubo de reacional inserido no meio gerador de hidrogênio [NACE, 1984; THOMASON, 1984; BROWN, 1984]. Estes sensores podem ser de 2 tipos [CORRTEC, 1991; CORREA, 1999], sensores por inserção e sensores externos.

O sensor por inserção é feito de um tubo de aço-carbono (tubo reacional) de paredes finas que tem uma de suas extremidades fechada, enquanto a outra extremidade está conectada a um medidor de pressão, sendo este sensor inserido no meio gerador de hidrogênio. Na Figura 3, é apresentado um sensor de pressão por inserção típico, o qual possui um medidor de pressão, tipicamente um manômetro, uma conexão, um corpo externo e um tubo reacional inserido no meio gerador de hidrogênio. Hidrogênio atômico (H^0) é formado por reações de

corrosão na parede externa do tubo reacional, atravessam esta parede e então se transformam em hidrogênio molecular gasoso (H_2) [CORREA, 1999; CORRTEC, 1991].

O hidrogênio molecular gasoso possui um volume molecular maior que H^0 , de modo que não podem retornar ao meio gerador de hidrogênio, acumulando-se dentro do tubo e elevando a pressão interna, a qual é medida pelo medidor de pressão [CORREA, 1999]. Este tipo de sensor permite checar a eficiência de inibidores de corrosão baseado na supressão da formação de hidrogênio no meio, ocorrendo a estabilização da pressão quando um inibidor está atuando. Estes sensores não possuem um tempo de resposta rápido (podendo levar até mesmo um mês para atingir níveis de pressão mensuráveis), nem grande sensibilidade, e podem, devido a estas limitações, indicar a presença de um processo corrosivo quando o mesmo já está irreparavelmente avançado [CORREA, 1999; CORRTEC, 1991].

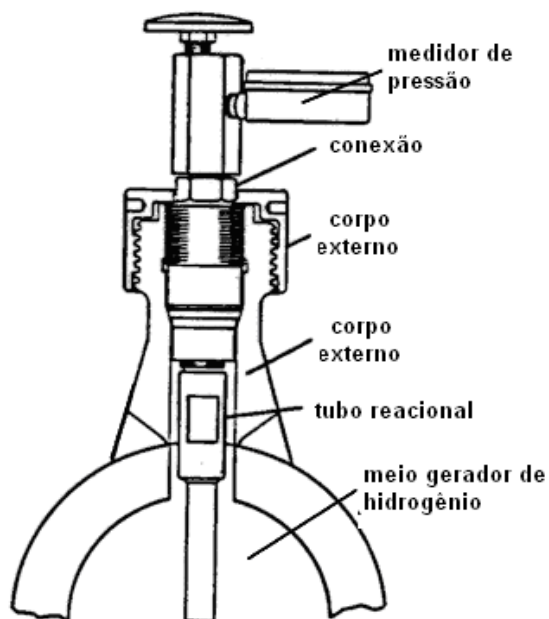


FIGURA 3 - SENSOR DE PRESSÃO POR INSERÇÃO [CORREA,1999]

O sensor de pressão externo trabalha de forma semelhante ao descrito anteriormente, mas o sensor é instalado externamente, formando uma câmara entre a parede externa da superfície sujeita à corrosão e o sensor, onde o hidrogênio molecular (H_2) se acumula, gerando um aumento da pressão, da

mesma forma que acontece em sensores de pressão por inserção. Na Figura 4, observa-se um sensor de pressão externo típico, com uma junção externa, um conjunto manômetro-termômetro, uma câmara pressurizável, sendo este conjunto preso diretamente à superfície sob fragilização por hidrogênio. Este sensor tem a vantagem, sobre o do tipo por inserção, que o mesmo pode ser montado externamente à superfície sujeita à corrosão, sem interferência no processo industrial, mas ele ainda apresenta todas as outras desvantagens. Seu tempo de resposta é ainda menor, devido à maior espessura das paredes sujeitas à corrosão, quando comparadas com as espessuras da parede do tubo reacional dos sensores do tipo por inserção [CORREA, 1999; CORRTEC, 1991].

A Figura 5 demonstra um sensor de pressão externo preso ao tubo sob monitoração através de braçadeiras

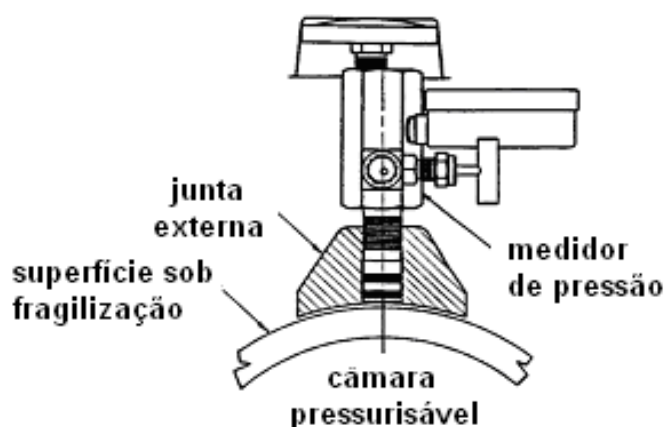


FIGURA 4 - SENSORES DE PRESSÃO EXTERNOS [CORREA,1999]

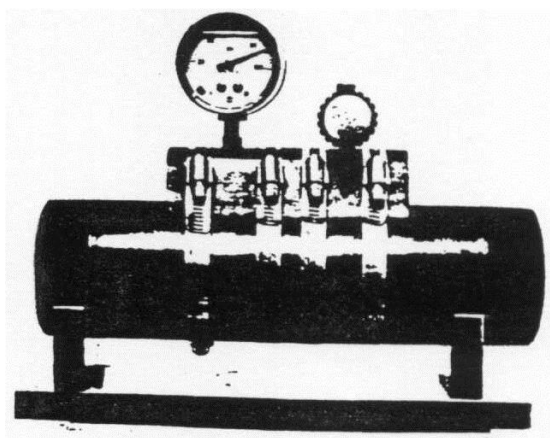


FIGURA 5 - VISTA DE UMA SONDA DE PRESSÃO EXTERNA PRESA AO TUBO SOB MONITORAÇÃO ATRAVÉS DE BRAÇADEIRAS [CORREA,1999]

2.1.3. Sensores de vácuo

Estes sensores são baseados na alteração da corrente de uma válvula eletrônica de vácuo, quando seu lado exterior, feito em aço, sofre corrosão por hidrogênio e sendo a corrente proporcional à massa de hidrogênio que chega ao tubo [THOMASON, 1984; NACE, 1984; WARREN, 1987; CORREA, 1999]. Eles podem ser instalados externamente à superfície sob corrosão, como também inseridas no meio corrosivo e, tem sido grandemente melhorados ultimamente, tendo, com relação aos sensores de pressão, a vantagem de uma maior sensibilidade [CORREA, 1999].

. Sensores de vácuo modernos trabalham com a cavidade coletora de hidrogênio sob alto vácuo, da ordem de 10^{-6} Pa, de modo que eles podem medir quantidades de hidrogênio menores que 10^{-9} g. Apesar de sua grande sensibilidade, os sensores de vácuo são indicados somente para trabalhos de laboratório ou em unidades industriais com um ambiente muito controlado, como por exemplo em plantas nucleares. As limitações deste tipo de sensores é o custo elevado dos equipamentos periféricos, eletrônicos e instrumentação necessários à sua construção e a fragilidade para serem utilizados nas condições severas de funcionamento de uma planta de óleo [CORREA, 1999; CORRTEC, 1991].

2.1.4. Sensores de células combustíveis

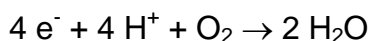
Este tipo de sensor, recentemente desenvolvido, e objeto de uma patente nos EUA [USNN 09/119.088, de YÉPEZ & VERA], faz uso do princípio de uma célula combustível onde existe geração de corrente elétrica quando o hidrogênio gerado pelo meio corrosivo reage com ar formando água [APPLEBY, 1987; YÉPEZ & VERA, 1999; CORREA, 1999]. O hidrogênio atravessa a superfície sob corrosão (ânodo) na forma sua atômica (H^0), é transformado em hidrogênio iônico (H^+) quando entra em contato com um eletrólito, de acordo com a Equação 2. O eletrólito utilizado pode ser de diversos tipos, de acordo com a temperatura de operação, como por exemplo: polímeros condutores sólidos, geis, bicarbonato de sódio ou cerâmicas condutoras de prótons.



EQUAÇÃO 2

O hidrogênio presente no eletrólito reage posteriormente com oxigênio do ar em um cátodo poroso, formando água e gerando assim uma corrente elétrica. Uma vez que cada átomo de hidrogênio fornece um elétron, a corrente medida é proporcional ao fluxo de hidrogênio pela superfície [YÉPEZ & VERA, 1999; CORREA, 1999].

A reação de detecção de uma célula combustível é representada por:



EQUAÇÃO 3

Esta reação acontece em um cátodo poroso, projetado para maximizar o transporte de reagentes, neste caso, do oxigênio do ar, até sítios eletroquimicamente ativos, por exemplo, partículas de platina dispersas na matriz porosa [USNN 09/119.088, de YÉPEZ & VERA].

Uma representação genérica de um sensor deste tipo, utilizando como eletrólito sólido uma membrana catiônica de ácido sulfônico perfluorada é apresentado na Figura 6, onde se observa a superfície sujeita a corrosão e cujo fluxo de hidrogênio se deseja medir, a qual corresponde ao ânodo de célula combustível, o ponto de admissão de hidrogênio, o eletrólito tipo membrana-sólida, o eletrólito poroso, o qual retira oxigênio do ar e corresponde ao cátodo da célula combustível, e o coletor de corrente que é conectado, assim como o material sob corrosão, a um microamperímetro para medição da corrente elétrica que é proporcional ao fluxo de hidrogênio. Para obter o maior transporte possível de oxigênio do ar, o cátodo é feito de grafite prensado com partículas de platina com uma grande superfície de contato, o que torna este sensor caro [YÉPEZ & VERA, 1999]. Além disso, sua construção mecânica é relativamente complexa, aumentando os custos de produção em série deste modelo. Este tipo de sensor não elimina as desvantagens dos sensores eletroquímicos, ainda necessitando de um conjunto eletrônico externo, com um aumento do tempo de resposta e instrumentos de medida complexos e caros [CORRTEC, 1991; YÉPEZ & VERA,

1999; CORREA,1999].

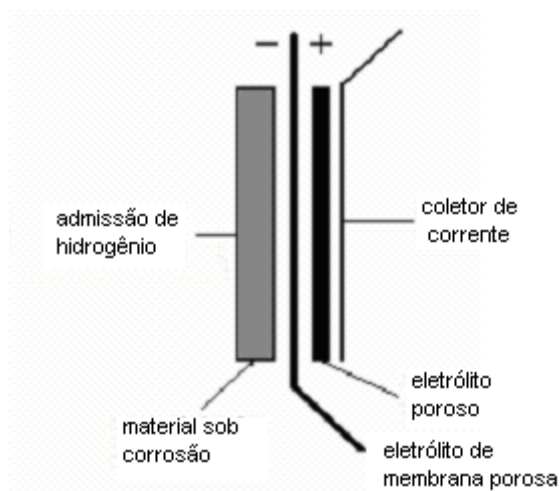


FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM SENSOR DE CÉLULA COMBUSTÍVEL
[YÉPEZ & VERA, 1999]

Este sensor têm sido adaptado para trabalhar a temperaturas elevadas, pois podem ser construídos em materiais cerâmicos e não necessitam de eletrólitos líquidos [NISHIMURA, 1996]. Os tipos mais promissores de óxidos condutores são alguns tipos de óxidos complexos prótons-condutores [FUKATSU *et al.*, 1995], conhecidos como óxidos do tipo perovskita [YANG,1996].

2.1.5. Sensor proposto

No sensor proposto será avaliada a variação do potencial eletroquímico do sistema nióbio/pentóxido de nióbio ($\text{Nb}/\text{Nb}_2\text{O}_5$) ou do sistema tântalo/pentóxido de tântalo ($\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5$), o qual estará em contato metalúrgico com o material que sofrerá a oxidação. O nióbio e o tântalo fazem parte do grupo dos metais válvula, os quais apresentam a formação de óxidos estáveis, compactos e que se formam ao ar com difícil dissolução. Assim, se explica o potencial para utilização destes metais como sensor. Considera-se que alterações observadas em seu potencial sejam decorrente da interação do hidrogênio com o metal. Além de serem metais válvula, o nióbio e o tântalo apresentam alta permeabilidade ao hidrogênio e ainda alta resistência a corrosão que são características favoráveis para esta aplicação.

O hidrogênio gerado no processo corrosivo permeia no material e atinge o sistema Nb/Nb₂O₅ ou Ta/Ta₂O₅, o qual sofrerá alteração no seu potencial eletroquímico demonstrando que o sistema apresenta atividade ao hidrogênio.

Este sensor deverá apresentar baixo tempo de resposta, podendo ser instalado em tubulações e equipamentos para monitoramento *on line* da permeação do hidrogênio gerado. Além disso, poderá se obter um processo para medir o fluxo mássico de hidrogênio com um sensor de construção fácil, barato (fabricação) e de instalação simples.

Na Figura 7 pode-se observar um modelo esquemático do sensor. Ele será formado de um material sensor (Nb/Nb₂O₅ ou Ta/Ta₂O₅), um polímero condutor iônico, como eletrólito, e de um referência que poderá ser usado a platina.

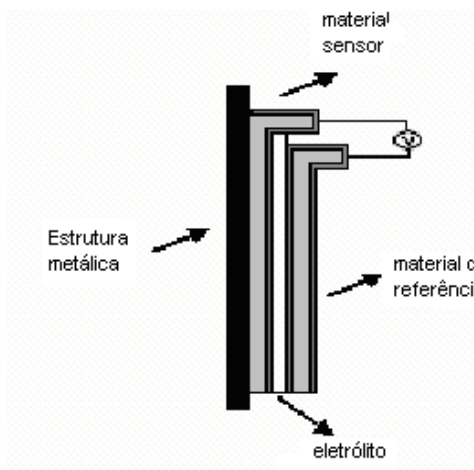


FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SENSOR PROPOSTO INSTALADO NA ESTRUTURA EXPOSTA A GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO, DEMONSTRANDO O MATERIAL SENSOR (Nb/Nb₂O₅), MATERIAL DE REFERÊNCIA (PLATINA) E O ELETRÓLITO.

Para a confecção deste sensor serão necessários alguns testes, como avaliar a difusividade do hidrogênio nos sistemas, obter uma melhor compreensão do mecanismo de interação do hidrogênio nos sistemas e avaliar a variação do potencial eletroquímico dos sistemas Nb/Nb₂O₅ ou Ta/Ta₂O₅ devido a interação com o hidrogênio.

CAPÍTULO 3

- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA -

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1.1. Introdução

Danos causados por hidrogênio são reconhecidos como sendo um sério problema em muitas indústrias. Existem diversas fontes para o hidrogênio absorvido nos aços. Geralmente estas fontes são eletroquímicas por natureza e incluem processos corrosivos, decapagem ácida, eletrodeposição e a aplicação exagerada de proteção catódica.[ROBINSON *et al.*, 1990] Um equipamento pode ser contaminado com hidrogênio em vários estágios da sua vida útil. Isto começa já no processo metalúrgico, como em processos de soldagem ou ainda outros processos a altas temperaturas, por causa da solubilidade do hidrogênio no metal fundido ser muito alta [WOODTLI, 1999].

Além disso, a soldagem e outras operações da planta com hidrogênio em temperaturas e pressões elevadas são frequentemente causas de altos conteúdos de hidrogênio no aço. Absorção de hidrogênio em meio marinho é promovida por bactérias redutoras de sulfato que habitam regiões anaeróbicas. [ROBINSON *et al.*, 1990]

Como é bem conhecido pelos usuários e técnicos da área de corrosão, danos estruturais são causados, em muitos casos, pela inclusão de hidrogênio em estruturas metálicas, sendo este hidrogênio gerado por meios ácidos que contêm prótons livres (cátion H^+), por processos químicos que conduzem à formação de prótons, por formação de hidrogênio atômico (H^0), ou até mesmo por gás hidrogênio (H_2), adsorvido na estrutura metálica.[CORREA, 1999] Estas condições são frequentemente encontradas na correntes líquidas e gasosas que circulam por uma refinaria, indústria química ou petroquímica. Como resultado, o hidrogênio atômico, eventualmente formado na superfície do aço em contato com estes meios, pode penetrar na superfície de aço e ficar retido em inclusões ou descontinuidades como hidrogênio molecular gerando tensões que provocam

trincas e corrosão.[SILVA, 2000]

O tipo de dano causado aos materiais é dependente da resistência do material e da microestrutura. Aços relativamente pouco resistentes geralmente sofrem com a formação de vazios, próximo a inclusões e no caso de estruturas forjadas, isto pode levar à processos de trinca induzida por hidrogênio (step-wise cracking – SWC ou hydrogen induced cracking – HIC). As grandes concentrações de hidrogênio encontradas em aplicações de processamento de hidrocarbonetos e na indústria petroquímica podem causar descarbonização superficial, delaminação e formação de bolhas. Em contraste aos aços pouco resistentes, os aços mais resistentes, quando submetidos à tensões, podem falhar por processos de fragilização por hidrogênio com poucas outras evidências microestruturais. [ROBINSON *et al.*, 1990]

Os principais fatores estruturais relacionados com a fragilização por hidrogênio consistem de elementos de liga, microestrutura, resistência, segregação e forma de inclusões não-metálicas.[ELBOUJDANI *et al.*, 1994]

3.1.2. Tipos de danos relacionados ao hidrogênio

Existem várias formas em que os danos por hidrogênio podem ocorrer, dentre elas pode-se citar o empolamento (HB), trincas induzidas por sulfeto (SSC), trincas induzidas por hidrogênio (HIC) e ainda trincas induzidas por hidrogênio e orientadas sob tensão (SOHIC). Na Figura 8 é possível observar, de forma esquemática, os tipos de danos por hidrogênio.

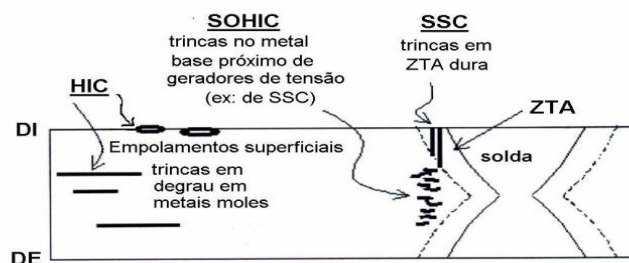


FIGURA 8 - TIPOS DE DANOS POR HIDROGÊNIO. SOHIC - TRINCAS INDUZIDAS POR HIDROGÊNIO E ORIENTADAS SOB TENSÃO; HIC - TRINCAS INDUZIDAS POR HIDROGÊNIO; SSC - TRINCAS INDUZIDAS POR SULFETOS; ZTA – ZONAS TERMICAMENTE AFETADAS DI – SUPERFÍCIE INTERNA; DE – SUPERFÍCIE EXTERNA [AL-ANEZI, 1999 IN SILVA,2002]

3.1.2.1. Empolamento (Hydrogen blistering – HB)

Neste tipo de dano por hidrogênio, devido ao seu pequeno raio atômico, o hidrogênio atômico (H^0) difunde através do metal até encontrar um vazio, ou uma descontinuidade, onde possa combinar com outro H^0 formando o hidrogênio molecular ou gás de hidrogênio (H_2), o qual devido ao seu tamanho, não consegue difundir em alguns metais [CARTER, 2001] aumentando a sua concentração neste local, o que vai aumentar a pressão causando tensões que levar a formação de bolhas até chegar a geração de trincas, como mostra a Figura 9.



FIGURA 9 - BOLHAS SUPERFICIAIS NA SUPERFÍCIE DE UM AÇO-CARBONO CAUSADA POR EMPOLAMENTO [GENTIL, 2003]

3.1.2.2. Trincas induzidas por hidrogênio (hydrogen induced cracking - HIC)

As trincas induzidas por hidrogênio são as mais prováveis consequências do aprisionamento de hidrogênio. Este dano é causado pelo carregamento catódico, sobre severas condições e sem aplicação de tensões externas [GIBALA, 1984].

Esta forma de trinca é paralela à superfície da chapa de aço, é causada pelo acúmulo de hidrogênio molecular, formado a partir de hidrogênio atômico absorvido em inclusões não metálicas e outras descontinuidades dentro do aço. O hidrogênio molecular, diferentemente do hidrogênio atômico não consegue atravessar o aço, e à medida que a concentração de hidrogênio aumenta, a pressão no interior das descontinuidades também cresce [MERRICK, 1989],

conforme demonstra a Figura 10.



FIGURA 10 - TRINCA INDUZIDA POR HIDROGÊNIO EM ESTRUTURA METÁLICA

3.1.2.3. Trinca induzida por hidrogênio orientadas por tensão (stress oriented hydrogen induced craking – SOHIC)

As trincas induzida por hidrogênio orientadas por tensão são caracterizadas pela formação de uma rede de pequenas fissuras por hidrogênio, as quais são perpendiculares à direção da tensão aplicada, como se observa na Figura 11. Essas fissuras podem ligar-se, formando uma trinca que atravessa toda a espessura da parede. Esse tipo de trincamento pode ocorrer se o aço estiver submetido a uma tensão maior que 30% do seu módulo de resistência [MERRICK, 1989].

É uma forma especial de HIC e empolamento, conhecida como trinca em degraus, que aparece como uma série de pequenas trincas HIC e bolhas, normalmente perto do final de uma trinca HIC maior [STRONG, 1991], como demonstrado na Figura 11.



FIGURA 11 - TRINCA INDUZIDA POR HIDROGÊNIO ORIENTADA POR TENSÃO EM UMA ESTRUTURA METÁLICA

3.1.2.4. Trincas induzidas por sulfetos (Sulfide stress cracking – SSC)

As trincas induzidas por sulfeto em aços são muito comuns em indústrias de gás e petróleo, devido a presença de sulfeto de hidrogênio (H_2S) que podem causar falhas nas tubulações de aço [HUANG, 1995].

O hidrogênio atômico (H^0) concentrado em regiões de altas tensões residuais dificulta a deformação do metal, resultando em fragilização e possível ruptura. Estas trincas de rápida propagação, detectadas por análise de superfície, são transgranulares em aços de baixa resistência e intergranulares em aços de alta resistência [STRONG, 1991].

Na Figura 12 é mostrado um caso onde ocorreu a ruptura total da peça devido a corrosão por H_2S associada a aplicação de tensões de tração.



FIGURA 12 - TRINCAS INDUZIDAS POR SULFETO PODEM OCORRER QUANDO A CORROSÃO POR H_2S É ACELERADA POR TENSÕES

3.2. PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO

3.2.1. Fatores que influenciam a permeação de hidrogênio

A suscetibilidade dos metais a permeação e fragilização ao hidrogênio dependem tanto de fatores metalúrgicos quanto de fatores ambientais. Dentre os fatores metalúrgicos estão a presença de elementos de liga, a microestrutura, segregações e inclusões não metálicas. Já em relação aos fatores ambientais pode-se citar a presença de H_2S e CO_2 , a temperatura, pH do meio e a presença de íons agressivos como o Cl^- [ELBOUJDAINI *et al.*, 1994; MORRIS *et al.*, 1995].

3.2.1.1. Fatores metalúrgicos

Ramírez *et al.* [2008] investigaram a influência da microestrutura de um aço Fe-C-Mn, tratado termicamente com diferentes meios de resfriamento, em relação à susceptibilidade à corrosão sob tensão (SSC). Eles avaliaram que com o aumento da temperatura de operação, independente da microestrutura, a taxa de corrosão aumentava, sendo maior para uma estrutura ferrítica que para uma estrutura martensítica. Com o aumento da temperatura, também foi possível verificar a maior solubilidade do aço ao hidrogênio, sendo que para os aços martensítico esta solubilidade é maior. A maior susceptibilidade à corrosão sob

tensão foi para os aços martensíticos, entretanto a 25°C, aços ferríticos e bainítico-ferríticos apresentaram maior susceptibilidade. Esta susceptibilidade diminui com o aumento da temperatura de 25 pra 70°C.

Suardi *et al.* [2007] determinaram o coeficiente de difusão do hidrogênio em uma liga Ti-45%Al tratada termicamente e avaliaram a influência da microestrutura na difusividade do hidrogênio. Pelo estudo, verificaram que amostras temperadas em água têm maior tendência a sofrer fragilização por hidrogênio do que amostras resfriadas ao ar, pois a mesma apresenta um nível maior de tensões.

Parvathavarthini *et al.* [1998] analisaram a influência da microestrutura na permeabilidade, difusividade e solubilidade do hidrogênio em aço ferrítico 9%Cr - 1%Mo, o qual tem sido muito utilizado na indústria de petróleo. Os resultados obtidos sugeriram que os defeitos agiam como armadilhas para o hidrogênio. A estrutura martensítica obtida em têmpera em água oferece uma resistência alta a permeação do hidrogênio e alta solubilidade do hidrogênio devido a sua complexa microestrutura.

Brass *et al.*, [1995] avaliaram a influência da quantidade de contornos de grão. Segundo os autores, a permeação do hidrogênio ocorre preferencialmente pelos contornos de grão. Foram analisadas amostras com alta pureza de níquel com tamanhos de grão de 25 e 150 μm e níquel monocristalino. Na temperatura ambiente, foi observado que a permeabilidade do hidrogênio era maior na amostra de menor tamanho de grão, o que mostra a influência da densidade de contornos de grão, ou seja, quanto maior a densidade de grãos, maior a quantidade de caminhos preferenciais para a permeação do hidrogênio.

3.2.1.2. Fatores relacionados ao meio

Foi constatado que a deterioração por hidrogênio pode ocorrer tanto em condições ácidas, como alcalinas. Em estudos conduzidos a pH menor do que 7, as taxas de permeação geralmente aumentaram com a diminuição do pH. Com relação ao efeito das pressões parciais do H_2S e do CO_2 , diferentes resultados foram obtidos nos estudos de laboratório. Em alguns trabalhos, as taxas de

permeação de hidrogênio aumentaram com o aumento da pressão parcial de H₂S. Outros sugeriram que as taxas aumentavam com o incremento das pressões parciais de H₂S e CO₂, sendo menor o efeito deste último. E, por fim, baixa pressão parcial de H₂S e alta pressão parcial de CO₂ resultou em altas taxas de permeação. A altas p_{H2S}, filmes estáveis de sulfeto formaram-se e reduziram as taxas de permeação de hidrogênio. Na ausência de polissulfeto, a permeação de hidrogênio aumentou com a elevação da p_{H2S} e pH na faixa de 8 a 10.[SILVA,2002]

Além disso, cloretos aparentaram ter pouco efeito sobre a permeação em soluções ácidas. A maior parte da literatura sugere que o pH é a variável que apresenta maior influência nas taxas de permeação em presença de H₂S [NACE, 1994 in SILVA, 2002].

3.2.2. Aspecto eletroquímico

Holleck e Flanagan (1969) (epud Yang *et al.*, 1995), verificaram que a densidade de corrente de evolução de hidrogênio em eletrodos de Pd e Au-Pd era uma função da concentração de hidrogênio na matriz metálica. Porém, a idéia não foi totalmente desenvolvida para obter um modelo que fosse condizente com os resultados experimentais. Posteriormente, Yayama *et al.* [1986] [in Yang *et al.*, 1995] realizaram experimentos semelhantes, utilizaram uma matriz cristalina de TiMn_{1,5} e propuseram um modelo simples para descrever a dependência do potencial de equilíbrio (E_e) e da densidade de corrente de troca (I_0) com o conteúdo de hidrogênio. Neste estudo foi verificado, para pequenas concentrações de hidrogênio, uma relação linear simples entre $\ln C$, onde C é a concentração de hidrogênio, e o potencial de equilíbrio e a densidade de corrente.

Segundo Smirnov *et al.* [2002], a energia livre do hidrogênio em um interstício pode ser a soma das contribuições configuracional, oscilatória e eletrônica, conforme Equação 4.

$$f = \frac{F}{N} = f_{conf} + f_{osc} + f_e$$

EQUAÇÃO 4

onde

N = número de interstícios octaédricos

f_{conf} = contribuição configuracional

f_{osc} = contribuição oscilatória

f_e = contribuição eletrônica

A contribuição configuracional para a energia livre contém um modelo da interação do hidrogênio com o metal da matriz, proporcional à $c = N_H/N$, e ainda da interação entre os átomos de hidrogênio. Assim, o termo configuracional contribui para o potencial químico, como mostra a Equação 5:

$$\mu_{\text{conf}} = KT \ln \frac{c}{1-c} + G_H^{\text{conf}} + G_{HH}^{\text{conf}} c \quad \text{EQUAÇÃO 5}$$

onde

c = concentração local de hidrogênio definida pelo número de posições intersticiais as quais estão ocupadas;

G_H = energia de ligação do átomo de hidrogênio com a estrutura cristalina do metal, sem dissociação.

G_{HH} = energia de interação entre os átomos dissolvidos

Sendo que a relação entre a energia livre e o potencial eletroquímico pode ser verificada na Equação 6.

$$\Delta G = -nFE \quad \text{EQUAÇÃO 6}$$

onde

ΔG = variação da energia livre

n = número de elétrons envolvidos no eletrodo

F = constante de Faraday ~ 96500C

E = potencial eletroquímico

3.2.3. Reações de geração de hidrogênio na indústria de petróleo

Nas indústrias de petróleo, a fonte mais comum de hidrogênio ocorre quando íons sulfeto e água estão presentes. A corrosão do aço em meios alcalinos em refinarias é representada pela seguinte sequência:

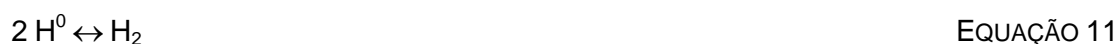


Onde: H^0 = hidrogênio atômico formado na superfície do aço;

H_M^0 = hidrogênio absorvido pelo aço.

Os íons de ferro são removidos da superfície do aço formando o sulfeto férrico, constituindo-se assim uma perda de massa que configura o processo corrosivo. Eletroquimicamente, o HS^- é reduzido para hidrogênio atômico e sulfeto de ferro não-estequiométrico (Fe_xS_y) é formado na superfície do metal. A evolução de hidrogênio gasoso, a partir de recombinação superficial de hidrogênio atômico, é retardada pela presença do íon sulfeto. Resultando no aumento da concentração superficial de hidrogênio atômico e possibilitando a absorção do hidrogênio pelo aço.

O hidrogênio atômico, H^0 , que se difundiu através do aço, quando emerge na superfície externa, se recombina para formar hidrogênio molecular (H_2) conforme [CORRTEC, 1991; SILVA, 2002]



Nestas condições, o hidrogênio atômico que penetra o aço pode ficar retido em inclusões ou descontinuidades, onde pode reagir formando hidrogênio molecular, de acordo com a Equação 11, gerando tensões que podem provocar trincas.

Outras substâncias também podem causar a difusão de hidrogênio, mas o

H₂S é o mais comum nas indústrias que tratam hidrocarbonetos.

Produtos de corrosão sólidos (Fe_xS_y) podem ser formados na superfície e retardar o processo corrosivo (Equação 12). A presença do íon CN⁻ impede a formação de filmes superficiais de FeS. A reação entre o CN⁻ e o FeS produz um complexo sobre a superfície o qual não retarda o processo corrosivo ou a absorção de hidrogênio [WILHELM *et al.*, 1992].



3.2.4. Fisorção e Quimisorção do hidrogênio

Os caminhos de adsorção de moléculas de gás e a espécie adsorvida dependem da natureza da superfície do metal e a temperatura a qual o processo acontece. Em baixas temperaturas (em torno de 20 K), moléculas de H₂ aproximam-se da superfície metálica criando uma interação fraca de Van der Waals, devido a fisorção da molécula com a superfície, com energia de ligação da ordem de $E_{M-H_2(fis)} = 4 - 10 \text{ kJ mol}^{-1}$. A fisorção de hidrogênio não envolve a dissociação do H₂, assim a ligação covalente H – H permanece intacta. A origem da estabilidade da molécula H₂ em baixas temperaturas é puramente termodinâmica, pois a energia liberada na fisorção é insuficiente para dissociar a molécula ($D_{H_2} = 436 \text{ kJ Mol}^{-1}$).

Em altas temperaturas, com a aproximação da molécula de H₂ de uma superfície metálica, ocorre uma interação química forte entre a molécula e a superfície, o que gera a dissociação da molécula de H₂ em H atômico, o qual quase instantaneamente forma uma ligação com o substrato (Equação 13).

Em seguida, o orbital 1s do átomo de H desloca o orbital do metal gerando uma ligação (M – H_{quim}) (Equação 14) . As etapas básicas envolvendo a quimisorção do hidrogênio podem ser representadas abaixo: .[JERKIEWICZ, 1998]



3.2.5. Eletroadsorção do hidrogênio

A princípio, a eletroadsorção ou eletrosorção pode ocorrer em meios aquosos ácidos ou básicos e até mesmo em soluções não aquosas capazes de dissolver o H contido em ácidos. O próton H^+ , não pode existir sozinho em uma solução ácida, assim, o mesmo se combina rapidamente com o par de elétrons não ligados da molécula de água formando H_3O^+ . A ligação química $H^+ - H_2O$ é forte e sua entalpia de formação é -745 kJ mol^{-1} .

Quando o H_3O^+ encontra-se na vizinhança do eletrodo (dupla camada), ele descarrega formando H, de acordo com a seguinte reação:



onde M representa um átomo da superfície do metal e E o potencial de eletroadsorção. O hidrogênio eletroadsorvido pode sofrer as seguintes reações:



As Equações 16 e 17, que seguem a Equação 15, são caminhos alternativos da reação de hidrogênio (HER). A sequência das Equações 15 e 16 representa o caminho de Volmer-Heyrovsky, enquanto que as Equações 15 e 17 representa o mecanismo de Volmer-Tafel. A Equação 18 refere-se a transferência interfacial de H e somente ocorre em metais e ligas metálicas capazes de absorver o mesmo.[JERKIEWICZ, 1998]

3.2.6. Curvas de Vulcano

Para a correlação entre a atividade do hidrogênio em vários metais de transição foi utilizada a Curva de Vulcano (Figura 13), a qual relaciona o logaritmo da densidade de corrente com a força de ligação M-H, que se refere a G_H . O

Fundamentação Teórica

metal, que pode ser chamado de eletrocatalisador, adsorve o hidrogênio (reagente), se a entalpia de adsorção é baixa, então ocorre uma ligação fraca M–H. À medida que a entalpia de adsorção aumenta, a superfície coberta dos reagentes (hidrogênio) aumenta. No entanto, deve ser reconhecido que, se a ligação M-H torna-se muito forte, há uma menor probabilidade das espécies adsorvidas interagirem com outras espécies adsorvidas, o que pode conduzir a uma superfície coberta com uma monocamada do reagente que, subsequentemente, bloqueia a superfície. Assim, a entalpia de adsorção deve ser suficientemente alta para promover a adsorção do reagente, porém baixa o suficiente para ocorrer a dessorção do produto recém-formado, aqui o H_2 .

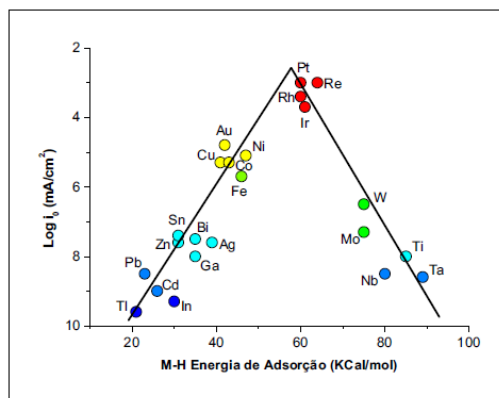


FIGURA 13 - CURVA DE VULCANO PARA REAÇÕES DE HIDROGÊNIO (HER). RELAÇÃO ENTRE $\log i_0$ PARA HER E A FORÇA DE LIGAÇÃO M-H. [JERKIEWICZ, 1998; JERKIEWICZ ET AL., 2000; LISBOA, 2001]

Através da Curva de Vulcano verifica-se que os metais que demonstram a menor atividade para a reação de geração de hidrogênio pertencem ao grupo da platina (platina, irídio, etc). Assim, no caso de estes metais, a reação de hidrogênio ocorre com baixo sobrepotencial e sobre uma superfície metálica já coberta com uma camada de hidrogênio fortemente ligado. Portanto, a superfície não pode ser considerada como sendo puramente metálica, mas um metal com uma monocamada de H, o que altera a sua propriedades eletrônicas e catalíticas. Por outro lado, os metais, tais como titânio, zircônio, nióbio, tântalo, etc formam facilmente hidretos, mediante potencial negativo (a formação de hidreto ocorre frequentemente sob exposição do metal com um eletrólito aquoso). Neste caso, a reação de hidrogênio não tem lugar sobre uma superfície metálica, mas em um

hidreto de metal. Finalmente, os metais que aparecem no lado esquerdo da curva de Vulcano são os que podem sustentar as suas propriedades metálicas no eletrólito aquoso embora a possibilidade de formação de um óxido de superfície devem ser cuidadosamente examinados.[JERKIEWICZ, 1998; JERKIEWICZ et al.,2000].

3.3. ASPECTOS GERAIS DO TÂNTALO E DO NIÓBIO

3.3.1. Tântalo

Em 1802, o sueco Ekberg descobriu no minério tantalita um novo elemento que o chamou de tântalo. Esse nome foi dado em virtude de grandes dificuldades encontradas para dissolver o óxido deste metal.

Por apresentarem propriedades bastante semelhantes, o tântalo e o nióbio durante muito tempo se confundiam: o colúmbio de Hatchett (detectado no minério columbita em 1801), que posteriormente ficou conhecido como nióbio, e o tântalo de Ekberg pareciam ser o mesmo elemento químico na época.

Essa idéia prevaleceu até 1844, quando Rose demonstrou que a columbita continha dois elementos diferentes, mas de propriedades similares, que foram denominados nióbio e tântalo. Em 1866, Marignac mostrou que o tântalo e o nióbio podiam ser separados utilizando-se a diferença de solubilidade entre seus fluoretos complexos.[IZARIO FILHO, 1999]

O tântalo é um metal de alto valor devido às suas propriedades intrínsecas que englobam: excelente ductilidade, resistência à corrosão, alto ponto de fusão e ebulição e boa condutividade térmica e elétrica.

Este elemento já foi muito usado como fio em filamentos de lâmpadas tendo sido substituído pelo tungstênio, que apresenta menor custo. Atualmente sua maior aplicação, cerca de 60% do uso total, é como pó metálico na produção de capacitores, os quais regulam o fluxo de eletricidade nos circuitos integrados na indústria eletrônica, como a de telefones celulares, computadores pessoais, eletrônica de automóveis, etc.

Fundamentação Teórica

O tântalo também é usado em superligas para fabricação de produtos laminados e fios, resistentes a corrosão e a altas temperaturas, assim como em lâminas de turbinas para indústria aeronáutica. Como carbeto (TaC) é usado em ferramentas de corte.

As reservas mundiais em 2009, segundo o Mineral Commodity Summary (USGS, 2010), são de aproximadamente 110 mil toneladas. Brasil e Austrália são os países com as maiores reservas de tântalo do mundo com 61% e 38%, respectivamente. O tântalo (Ta) ocorre principalmente na estrutura dos minerais da série columbita-tantalita $(\text{Mg, Mn, Fe})(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_6$, presentes em rochas graníticas/pegmatitos e alcalinas.

As reservas brasileiras de tântalo estão localizadas principalmente na Mina do Pitinga (Mineração Taboca), localizada no município de Presidente Figueiredo, AM, de propriedade do grupo peruano MINSUR S.A. As reservas lavráveis são de cerca 175 Mt de minério (columbita-tantalita), com 35 mil toneladas de Ta_2O_5 contido, ocorrendo ainda criolita (Na_3AlF_6) e outros minerais portadores de Li, Y, U, Th, ETR e Zr, dentre outros. Também existem ocorrências nos estados do Nordeste como Paraíba, Rio Grande do Norte, Ceará e Bahia, além dos estados do Amazonas, Roraima, Rondônia, Amapá, Minas Gerais e Goiás. As reservas brasileiras de tântalo contido estão estimadas em 87 mil t. Na Tabela 1 estão os dados de reservas e produção mundial relativos a 2008 e 2009.

TABELA 1 – RESERVAS E PRODUÇÃO MUNDIAL DE TÂNTALO.[PONTES, 2010]

Discriminação Países	Reservas 2009 ^(p)	Produção(t)		
		2008 ^(r)	2009 ^(p)	(%)
Brasil	87.782	245	218	18,2
Austrália	40.000	557	560	46,7
Congo (Kinshasa)	-	100	100	8,4
Ruanda	-	100	100	8,4
Canadá	-	40	40	3,3
Moçambique	-	-	-	-
Outros países	-	188	180	15,0
TOTAL	127.782	1.230	1.198	100,0

Fonte: DNPM/DIPLAM, USGS: *Mineral Commodity Summaries* – 2010.

(p) preliminar, (e) estimada, (r) revisado.

A Austrália é o principal produtor da substância, com 46,7% da produção mundial, seguido pelo Brasil, com 18,2% do total. Em 2009, a produção diminuiu 2,6% em relação a 2008. Problemas no mercado financeiro e a subsequente

desaceleração econômica foram respectivamente os problemas que resultaram na redução do consumo e produção de tântalo. No mercado mundial destacam-se também as produções da Etiópia (Mina de Kenticha) e da China (Mina de Yichun).[Pontes, 2010]

3.3.2. Nióbio

Descoberto na Inglaterra em 1801, por Charles Hatchett — na época o denominou de colúmbio. Posteriormente, o químico alemão Heinrich Rose, pensando haver encontrado um novo elemento ao separá-lo do metal tântalo, deu-lhe o nome de nióbio em homenagem a Níobe, filha do mitológico rei Tântalo.

Na década de 1950, com o início da corrida espacial, aumentou muito a procura pelo nióbio. Ligas de nióbio, foram desenvolvidas para utilização na indústria espacial, nuclear, aeronáutica e siderúrgica.

O nióbio e suas ligas têm excelente resistência a corrosão em uma ampla variedade de meios corrosivos, como ácidos minerais, ácidos orgânicos, meios salinos. Nos últimos anos o nióbio tem sido usado como proteção catódica em tubulações de produção de óleos, pontes e tanques de estocagem [GRAHAM *et al.*, 2006].

Uma das aplicações mais importante do nióbio é como elemento de liga para conferir melhoria de propriedades em produtos de aço, especialmente nos aços de alta resistência e baixa liga, além de superligas que operam a altas temperaturas em turbinas das aeronaves a jato.

O nióbio também é utilizado na produção do aço inoxidável, de ligas supercondutoras usadas na fabricação de magnetos para tomógrafos de ressonância magnética. Encontra aplicação, da mesma forma, em cerâmicas eletrônicas, em lentes para câmeras, na indústria naval e, na ferroviária para a fabricação dos “trens bala”.

O Brasil é líder das reservas mundiais de nióbio (98%), seguido pelo Canadá (1,5%) e Austrália (0,5%); sendo também o maior produtor mundial da substância, representando 96,6% do total mundial, concentrando no Estado de

Fundamentação Teórica

Minas Gerais a maior oferta (90%), seguido pelo Estado de Goiás (10%).[PEREIRA Jr., 2008]

TABELA 2 – RESERVA E PRODUÇÃO MUNDIAL DE NIÓBIO [JÚNIOR, 2010]

Discriminação Países	Reservas	Produção ⁽¹⁾ (t)		
	2009 ^(p) (t)	2008 ^(r)	2009 ^(p)	(%)
Brasil	4.499.106 ⁽²⁾	144.514	165.723	97,2
Canadá	46.000	4.380	4.300	2,5
Outros	21.000	483	400	0,24
TOTAL	4.566.106	149.377	170.423	100,0

Fonte: DIPLAM/DNPM, USGS - *Mineral Commodity Summaries* -2010.

(1) dados referentes à Nb₂O₅ contido no minério, (2) reserva lavrável (vide apêndice), (p) preliminar, (r) revisado.

As jazidas de nióbio (pirocloro) da CBMM, em Araxá, foram descobertas em meados da década de 1950, pelo geólogo Djalma Guimarães, quando convidado por Moreira Sales para pesquisar as reservas minerais da região e averiguar a existência de urânio. A exploração do nióbio, no entanto, só começou uma década depois. A CBMM possui reservas de 433 milhões de toneladas de minério intemperizado, com teor médio de 2,5% de Nb₂O₅. No Estado de Goiás, a empresa Anglo American Brasil Ltda, subsidiária da Anglo American plc e proprietária da mineração Catalão, detém uma reserva lavrável de 7.332.682 t, com teor médio de 1,2% Nb₂O₅. [PEREIRA Jr., 2008]

3.3.3. Eletroquímica do nióbio e tântalo

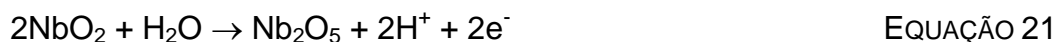
Nióbio está no grupo dos metais válvula [D'ALKAINE *et al.*, 1993; KHARAFI *et al.*, 1995; BIAGGIO *et al.*, 1997; ROBIN, 2004], junto ao tântalo, titânio e zircônio [GOMES *et al.*, 1991]; os quais formam espontaneamente um filme de óxido compacto, não poroso e estável, com baixa dissolução, o que confere ao metal base alta resistência a corrosão em uma ampla variedade de meios [ROBIN, 2004].

Entretanto, tântalo é mais resistente a corrosão que o nióbio devido a maior estabilidade de seu óxido. Porém, o tântalo não é amplamente utilizado em desenvolvimentos químicos em razão de seu alto custo, que chega a ser três e dez vezes o do nióbio e de aços inoxidáveis, respectivamente.

Este filme de óxido formado sobre o nióbio pode ser o monóxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO₂) ou ainda, pentóxido de nióbio Nb₂O₅ [D'ALKAINE

et al., 1993; SCHLICHTING, 2005] como pode ser observado na Figura 14. O tipo de óxido formado vai depender das condições reacionais em que o metal está exposto [SCHLICHTING, 2005].

A espessura do filme é da ordem de nanômetros e eles são formados de acordo com as reações [GRAHAM *et al.*, 2006]:



A região de estabilidade do monóxido de nióbio (NbO) no diagrama de equilíbrio para o sistema água-nióbio, a 25°C, mostra a instabilidade termodinâmica deste óxido em presença de água ou em soluções ácidas, básicas e neutras. Em soluções com qualquer pH, NbO tende a decompor a água com evolução de hidrogênio, ocorrendo a oxidação do óxido, formando, assim, dióxido de nióbio (NbO₂). Esta substância formada apresenta estabilidade abaixo da linha (a), conforme se observa na Figura 14, porém em presença de solução aquosa em qualquer pH, a 25°C, se observa certa instabilidade do mesmo, ocorrendo novamente a decomposição de água, sofrendo oxidação formando pentóxido de nióbio (Nb₂O₅).

O diagrama de equilíbrio do sistema água-nióbio, a 25°C, demonstra que o pentóxido de nióbio é uma substância termodinamicamente estável, em presença de água, soluções de ácidos não complexos, alcalinas e neutras, todavia, o mesmo pode ser atacado por ácido hidrofúorídrico concentrado [POURBAIX, 1974].

Na Figura 15, observa-se o diagrama de equilíbrio potencial- pH em meio aquoso, no qual se verifica duas substâncias sólidas estáveis, o tântalo, que de acordo com a Equação 22, reage com a água formando pentóxido de tântalo (Ta₂O₅).



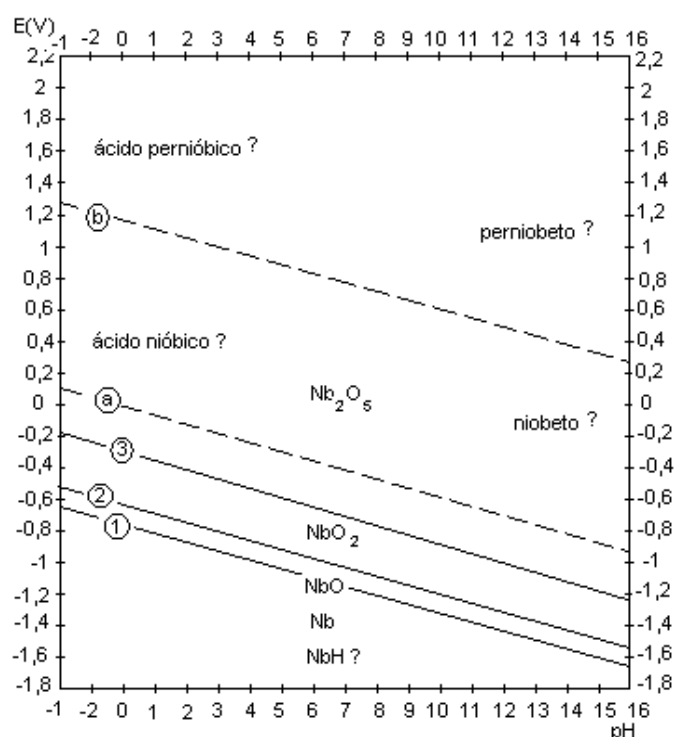


FIGURA 14 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POTENCIAL-PH PARA O SISTEMA ÁGUA-NIÓBIO, A 25°C [POURBAIX, 1974]

O diagrama da Figura 15, representa as condições de estabilidade do tântalo e seus derivados, os quais podem existir em presença de água com ausência de substâncias que possam formar complexos solúveis de tântalo.

Em todos os pH's, o tântalo tende a ser coberto por uma camada de óxido, assim, o seu comportamento em presença de água depende essencialmente do comportamento desta camada de óxido na solução considerada. Dependendo das condições desta camada, o tântalo pode se comportar como um metal corrosivo ou não.

A posição de domínio do pentóxido de tântalo no diagrama de equilíbrio no sistema tântalo-água, a 25°C, mostra ser uma substância com estabilidade termodinâmica em presença de água e soluções ácidas, neutras e básicas. Porém, tanto o tântalo quanto o pentóxido de tântalo podem ser atacados pelo ácido hidrófluorídrico.[POURBAIX, 1974]

Fundamentação Teórica

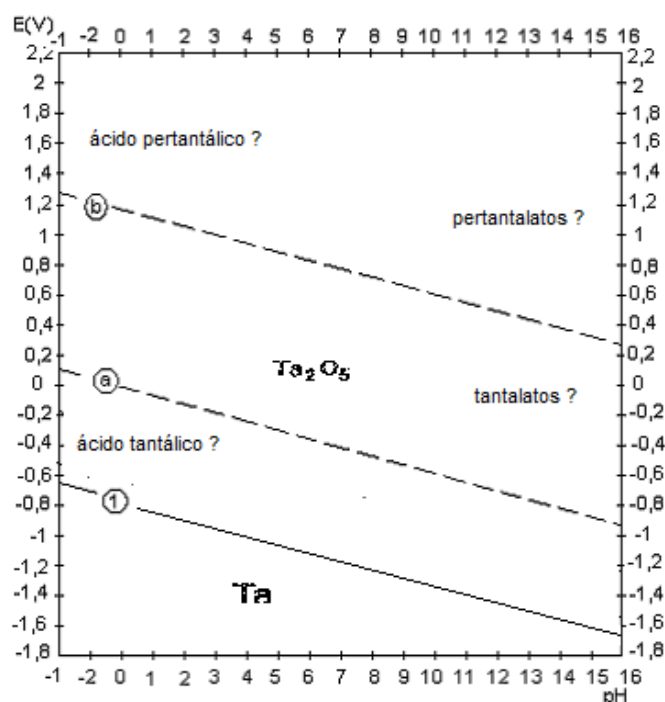


FIGURA 15 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POTENCIAL-PH PARA O SISTEMA ÁGUA-TÂNTALO, A 25°C [POURBAIX, 1974]

O aumento da importância tecnológica dos metais válvula faz com que o entendimento de características eletroquímicas do sistema metal/óxido/eletrolito, tais como, o crescimento do filme, composição, propriedades dielétricas e estabilidade; se torne cada vez mais de grande importância para trabalhos futuros [KHARAFI *et al.*, 1995].

Em 1995, Robin avaliou o comportamento do nióbio, tântalo e suas ligas imersos em solução de ácido sulfúrico em ebulição. O autor concluiu que com aumento da concentração da solução de ácido sulfúrico em ebulição ocorre o aumento da taxa de corrosão, sendo que esta taxa diminui com o tempo, devido a formação do óxido. Ainda, observou que o tântalo aumenta a resistência a corrosão do nióbio e o óxido de nióbio dissolve mais facilmente que o óxido de tântalo.

Já em 2000, Robin e um colaborador realizaram um estudo semelhante em algumas ligas de tântalo e nióbio imersos em soluções de ácido fosfórico e ácido hidrocloreto. Neste estudo, avaliaram a resistência a corrosão do nióbio, tântalo, Nb-20, 40, 60, e 80 %p Ta. A taxa de corrosão foi medida pela perda de

peso, variando a concentração dos ácidos, o tempo de exposição e a temperatura. Por este estudo, concluíram que o aumento da concentração dos ácidos e o aumento da temperatura resulta no aumento da taxa de corrosão de todos os materiais, já com o aumento do tempo de exposição, ocorre um decréscimo na taxa de corrosão, devido a formação do óxido estável. Ainda, verificaram o aumento da resistência à corrosão da liga com a adição de tântalo.

Em 2003, Robin estudou o comportamento do tântalo em soluções com diferentes concentrações de hidróxido de sódio em diferentes temperaturas. Ele observou a formação de um produto de corrosão, o politantalato $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19}$. Ainda, verificou o aumento da taxa de corrosão com o aumento da concentração de NaOH e da temperatura, com isso conclui que o tântalo pode ser utilizado em condições limitadas de temperatura e concentração.

Robin [2004] realizou estudos com o nióbio metálico exposto a soluções de NaOH com diferentes concentrações (10, 15 e 30 %p) e temperaturas (25, 50 e 75 °C). Utilizando medidas de potencial de circuito aberto (OCP), foi possível observar em todas as condições experimentais que o potencial de corrosão mudou para valores mais negativos no início seguido de uma estabilização. Esta queda no potencial de circuito aberto com o tempo indica a dissolução do óxido formado ao ar e subsequente ativação da superfície. A tendência do potencial de corrosão ficar mais negativo, também foi observado com o aumento da concentração e da temperatura, indicando uma maior agressividade do meio. Neste mesmo estudo, foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, na qual através de diagramas de Nyquist, foi observado que houve uma diminuição da resistência de polarização com o aumento da temperatura e da concentração de NaOH o que indica a diminuição da resistência à corrosão.

Em outro estudo Robin [2004] comparou os resultados obtidos para o nióbio metálico com duas ligas: Nb-10W e Nb-16Ta-12W, nas mesmas condições de temperatura e concentrações de NaOH do trabalho anterior. Através de medidas de potencial de circuito aberto pôde-se observar que as ligas tinham o mesmo comportamento observado para o nióbio, sendo que o metal puro apresentava em todas as condições valores de potencial de equilíbrio mais negativos quando comparados com suas ligas, demonstrando ainda maior

nobreza do Nb-16Ta-12W, seguido de Nb-10W e do nióbio. Este resultado já era esperado, pois a adição de tântalo faz com que a liga se torne mais resistente à corrosão do que o nióbio metálico.

Robin [2005] investigou o comportamento de uma liga Nb-20Ta em soluções com diferentes concentrações de hidróxido de sódio e diferentes temperaturas. Este estudo foi baseado em potenciais de circuito aberto, potenciometrias e impedância eletroquímica. Neste trabalho foi possível concluir que esta liga é ativa em 10, 15 e 30 %p NaOH e 25, 50 e 75°C. O óxido formado ao ar dissolve espontaneamente nestas soluções e niobetos e tantaletos de sódio são formados em consequência dos processos corrosivos. A densidade de corrente de corrosão da liga Nb-20Ta aumenta com o aumento da concentração de hidróxido de sódio e da temperatura, indicando o decréscimo da resistência à corrosão. Comparando a liga com os metais separadamente, verificou-se, através de medidas de impedância eletroquímica, que a resistência a corrosão da liga estudada é maior que a do nióbio e menor que a do tântalo.

Caviagliasso *et al.* [1997] realizaram estudos eletroquímicos em nióbio e tântalo comparando seus comportamentos em meios de 0,5 mol.L⁻¹ H₂SO₄, 1 mol.L⁻¹ HNO₃, 1 mol.L⁻¹ H₃PO₄ e 1 mol.L⁻¹ NaOH. Os óxidos de nióbio e tântalo foram crescidos através de uma aplicação de varredura de potencial cíclico de 0-8V. Neste estudo, pôde-se observar, por valores de coeficiente de anodização calculados em estado de corrente estacionária, que em meio básico, no caso de solução de NaOH, a espessura do óxido formado era maior do que o óxido formado em meio ácido, uma vez que o OH⁻ da solução é de mais fácil adsorção da interface eletrólito/óxido do que outros tipos de ânions. Outro resultado obtido foi que o óxido de nióbio (taxa de anodização ~2,4nm/V) formado era mais espesso que o óxido de tântalo (taxa de anodização ~1,65nm/V). Este resultado está relacionado à maior densidade de corrente e menor densidade do óxido de Nb₂O₅ formado sobre o nióbio. Ainda neste mesmo estudo, através de espectroscopia de impedância eletroquímica, foi possível verificar que os sistemas Ta/Ta₂O₅/eletrólito e Nb/Nb₂O₅/eletrólito se aproximam de capacitores ideais.

Kharafi *at al.* [1995] realizaram estudos através de espectroscopia de

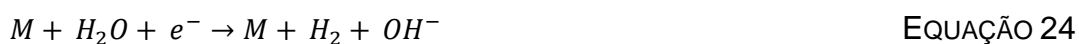
impedância eletroquímica comparando o sistema de Nb/Nb₂O₅ (nióbio/ pentóxido de nióbio) e Ta/Ta₂O₅ (tântalo/ pentóxido de tântalo). Os eletrodos foram imersos em solução 0,33 mol.L⁻¹ H₂SO₄ a 25°C com aplicação de uma corrente catódica de 1mA cm⁻² e as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em solução de 1 mol.L⁻¹ HNO₃.

Arsova *et al.* [2005] realizaram estudos eletroquímicos para caracterização do filme passivo formado sobre a superfície do nióbio em solução de 1M H₂SO₄ através de voltametria cíclica. Foi observado o aparecimento de um pico anódico no primeiro ciclo de varredura não observando pico catódico, podendo-se concluir então que houve a formação de um filme passivo sobre o metal que não foi reduzido catodicamente no sentido inverso de varredura. Já para o segundo ciclo de varredura, a corrente ficou próxima de zero, tanto no sentido direto como reverso. Assim, torna-se evidente que depois do primeiro ciclo, o nióbio se torna passivo em toda a faixa de potenciais e o filme passivo formado impossibilita toda e qualquer reações de oxiredução nas interfaces metal/óxido/interface.

Trompette *et al.* [2012] avaliaram a habilidade do tântalo em se tornar passivo em solução de metanol com a adição de diferentes ácidos durante uma investigação utilizando a técnica de cronoamperometria. Com este estudo, verificaram que a passividade do tântalo dependia do campo elétrico aplicado e da agressividade dos ânions presentes na solução.

Pelos estudos realizados observa-se a estabilidade do óxido de nióbio e do óxido de tântalo em uma ampla variedade de soluções, o que é característico de metais válvula.

A geração eletroquímica de hidrogênio é a semi-reação catódica dos processos de corrosão, proteção catódica e eletrodeposição [CARTER, 2001], sendo que esta reação em meios alcalinos pode ocorrer em três etapas [HITZ *et al.*, 2002] :



Segundo Komiya *et al.* (2005) uma atenção especial tem sido dada ao vanádio, nióbio e tântalo. Sendo que entre eles o nióbio é o que tem maior permeabilidade ao hidrogênio, porém com menor resistência a fragilização por hidrogênio.

O hidrogênio forma com o nióbio um “pseudo-hidreto”, no qual a absorção do hidrogênio no metal diminui com o aumento da temperatura, o que pode ser chamada de inclusão exotérmica. No caso de inclusão exotérmica, a única reação com o hidrogênio é a formação de uma solução sólida, na qual a sua extensão depende da pressão e da temperatura do gás [Cotterill, 1960].

Komiya *et al.* [2005] mediram a permeabilidade ao hidrogênio do nióbio puro e nióbio ligado utilizando corrente limite e verificou que a permeabilidade tem uma grande variação com a adição de alguns elementos de liga. Quando adicionado paládio ou zinco, a permeabilidade aumentava, já com molibdênio ou rutênio a mesma diminuía.

Ito *et al.* [2006] investigaram o comportamento da solução sólida de hidrogênio no nióbio e observaram que certas propriedades mecânicas como módulo de elasticidade e dureza Vickers aumentam linearmente com a concentração de hidrogênio, o que mostra a maior fragilidade do metal com a presença de ligações Nb-H-Nb.

CAPÍTULO 4

- MATERIAIS E MÉTODOS

4. MATERIAIS E MÉTODOS

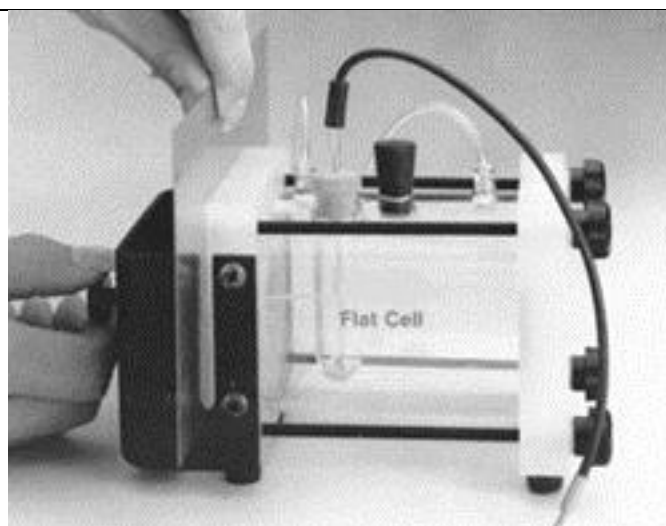
4.1. MATERIAIS UTILIZADOS

4.1.1. Célula eletroquímica e eletrodos

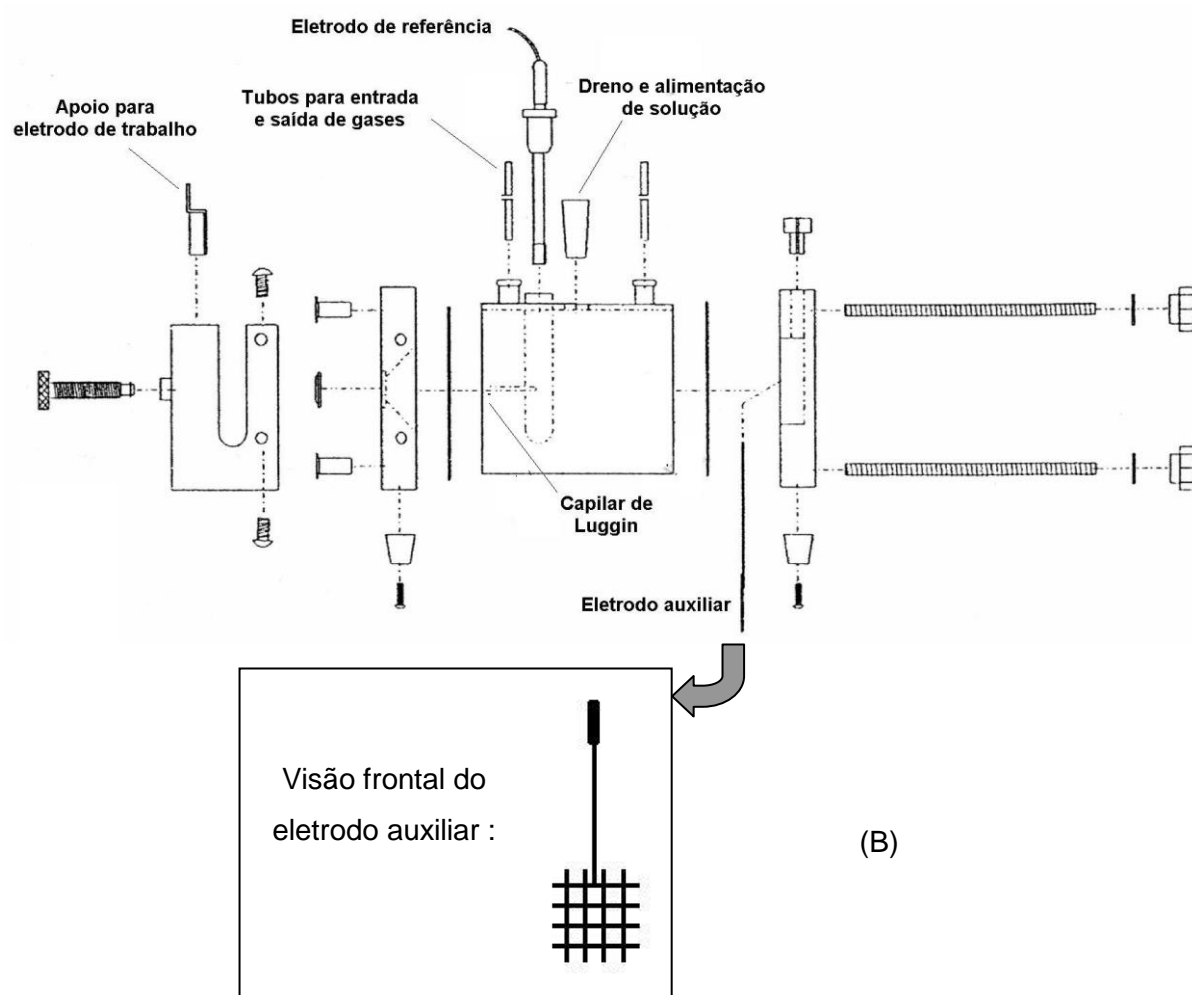
Os experimentos eletroquímicos de caracterização do sistema foram realizados em uma célula eletroquímica plana marca EG&G Parc Flat Cell, de corpo de vidro com capacidade de aproximadamente 200 ml de solução. Nesta célula há um compartimento específico para o eletrodo de referência (ER) e um outro orifício para o borbulhador de gás nitrogênio. Em uma das extremidades é fixado o eletrodo de trabalho (ET) com diâmetro útil de 1 cm. Na extremidade oposta, há um eletrodo de platina na forma de rede que exerce a função do eletrodo auxiliar (EA) (Figura 16).

Na Figura 17 observa-se o eletrodo de platina que está acoplado na célula eletroquímica.

O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS), $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, $\text{KCl}_{\text{sat.}}$, construído no próprio laboratório de pesquisa (Figura 18). Constitui-se de um tubo de vidro de 5 mm de diâmetro interno, onde em uma extremidade era colocado mercúrio em contato com um fio de platina já soldado no vidro; sobre o mercúrio era colocada uma pasta de Hg_2Cl_2 , preenchendo-se a extremidade do tubo com papel de filtro enrolado. A conexão externa foi feita soldando-se um fio de cobre ao fio de platina, pela outra extremidade do tubo. Este foi finalmente encaixado com uma junta esmerilhada 14/20 em outro tubo com uma das extremidades acabada por uma placa de vidro porosa, o qual continha a solução de KCl saturado. (Figura 18).



(A)



(B)

FIGURA 16 - (A) FOTO E (B) VISTA EXPLODIDA DA CÉLULA DE ELETRODO PLANO E DETALHE DO ELETRODO AUXILIAR

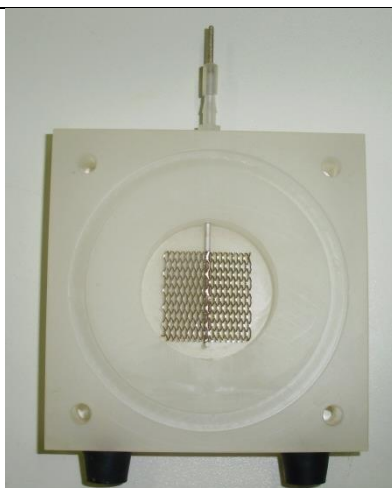


FIGURA 17 - ELETRODO DE PLATINA ACOPLADO NA CÉLULA ELETROQUÍMICA PLANA
MODELO EG&G PARC FLAT CELL

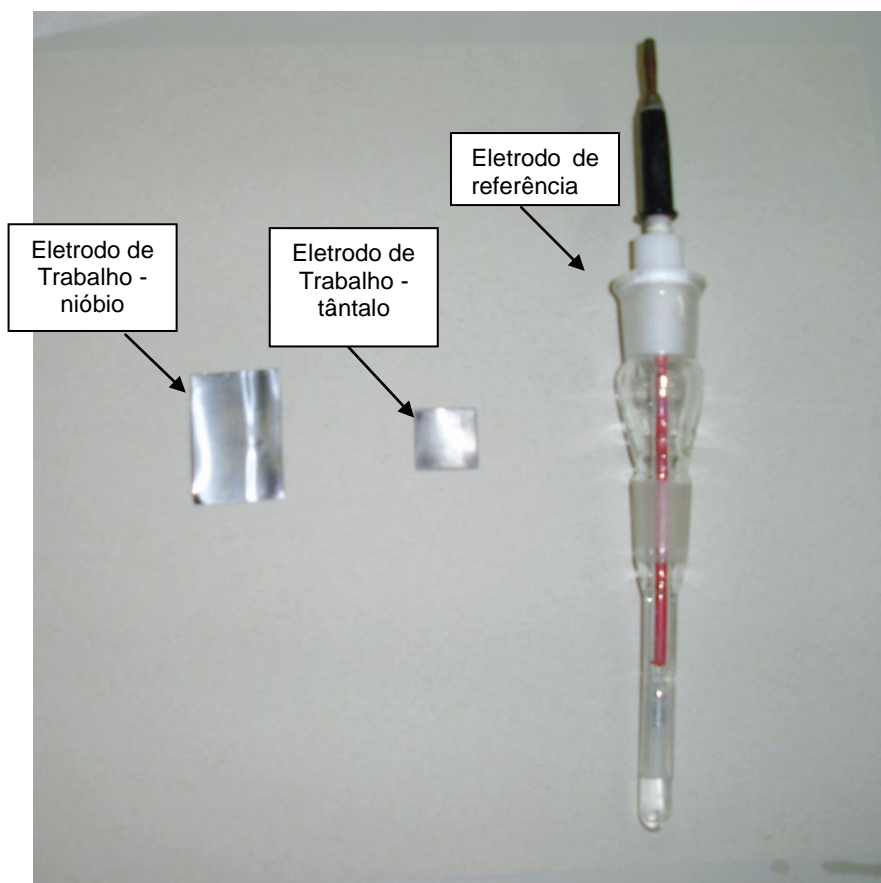


FIGURA 18 - FOTO DOS ELETRODOS DE REFERÊNCIA, DE TRABALHO E O AUXILIAR
UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS.

O eletrodo de trabalho de nióbio foi construído a partir de uma fita de

nióbio metálico (99,98% de pureza) da CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) a qual possui aproximadamente 0,1 mm de espessura, 3 cm de largura 2,0 cm de comprimento (Figura 18). O eletrodo de trabalho de tântalo, concedida pelo Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena ELL – USP, de elevado grau de pureza (99,99%), é uma chapa metálica com 0,7mm de espessura e 1,5 cm de largura e comprimento, sendo que a área de contato com o eletrólito foi 0,785 cm².(Figura 18)

A solução utilizada em todo o trabalho foi NaOH 0,1 mol.L⁻¹, mantida numa temperatura de 25°C, com um pH em torno de 13, no qual o metal em estudo apresenta certa estabilidade termodinâmica.

4.1.2. Equipamentos

As medidas eletroquímicas de potencial de circuito aberto (OCP), cronopotenciometrias, espectroscopia de impedância eletroquímica e a cronoamperometria anódica na célula de Devanathan-Stachurski estão sendo realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato da marca Voltalab, modelo 301HGZ, interfaceado com um micro-computador para a aquisição dos dados.

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram feitas empregando um espectromicroscópio de superfícies da VG Microtech, modelo Multilab ESCA3000 ultra-alto vácuo (7x10⁻¹⁰Pa).

Para a polarização catódica na semi-célula de geração de hidrogênio na célula de Devanathan e Stachurski, foi utilizada uma fonte de corrente contínua modelo Agilent E3645 0-35V, 2,2A/ 0-60V, 1,3A. DC Power Supply.

4.1.3. Ensaios de caracterização dos sistemas em estudo

Antes de cada medida, o eletrodo de trabalho era colocado em estufa a temperatura de 90°C a 100°C por 30 min. Após a retirada da estufa, o mesmo era polido em lixas de granulação de 400 e 600, realizando movimentos unidirecionais e seguidos de movimentos circulares. O procedimento de se utilizar movimentos

circulares tem como objetivo a distribuição, de forma aleatória, das irregularidades provocadas pelas lixas na superfície do eletrodo. A solução de NaOH 0,1M utilizada era desaerada por 15 min através do borbulhamento de nitrogênio.

Como pré-testes foram realizadas medidas de voltametria cíclica para observar a faixa de densidades de corrente e de potencial em que ocorria a reação de evolução de hidrogênio e a estabilidade do óxido formado sobre o metal. Foram realizadas medidas de voltametria cíclica com a velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1} .

O ciclos de carregamento e descarregamento de hidrogênio eram feitos no potenciostato e galvanostato Voltalab 301HGZ, no qual foram programadas medidas de seis potenciais de circuito aberto (OCP) alternados com cinco cronopotenciometrias. As medidas de OCP apresentaram duração de 90 minutos. Já nas cronopotenciometrias, onde ocorrem os carregamentos de hidrogênio, a densidade de corrente catódica foi variada de 40, 60 e 80 mA/cm^2 e os tempos de carregamento foram de 10, 20 e 30 min.

Depois de cada OCP foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para analisar a resistência da superfície do metal. As medidas de impedância foram realizadas em solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e potenciais de circuito aberto de cada ciclo de carregamento. O intervalo de frequência estudado foi de 100 mHz até 10 kHz, obtendo-se ± 10 pontos por década e sinal senoidal de 20 mV de amplitude.

Foram realizadas ainda análises de XPS (Espectroscopia de Fóton elétrons excitados por raios X) para observar as características da superfície do metal após os carregamentos de hidrogênio.

4.2. TÉCNICAS UTILIZADAS

4.2.1. Voltametria cíclica

Esta técnica consiste na aplicação de um potencial ao eletrodo variando continuamente com o tempo e em um potencial pré-determinado (Figura 19) o

sentido da varredura é invertido [BRETT & OLIVEIRA BRETT, 1993]. A perturbação realizada no sistema pela aplicação de potencial é caracterizada pela curva da Figura 20 [WANG, 2001]. Isto resulta na ocorrência de reações de oxidação ou da redução de espécies eletroativas na solução, possivelmente a adsorção de espécies de acordo com o potencial, e em uma corrente capacitiva devido ao carregamento da dupla camada. Seu uso principal é diagnosticar mecanismos de reações eletroquímicas, para a identificação da espécie atual na solução e para a análise semiquantitativa da taxa de reação [BRETT & OLIVEIRA BRETT, 1993].

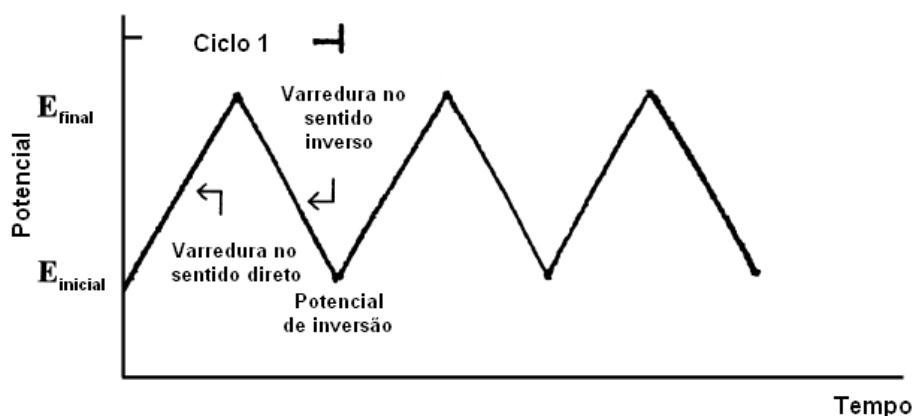


FIGURA 19 - PERTURBAÇÃO EM UM EXPERIMENTO DE VOLTAMETRIA CÍCLICA

Esta técnica é caracterizada pela variação de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, tendo como resposta a corrente que flui do eletrodo de trabalho para o contra eletrodo. A curva resposta corrente vs potencial é denominada voltamograma. Dependendo das informações requeridas pode-se realizar um ou mais ciclos de varredura.

A Figura 20 ilustra a resposta esperada para um par redox reversível para um único ciclo de varredura [WANG, 2001].

Neste trabalho foi utilizada a voltametria cíclica nos testes preliminares para observar a faixa de densidade de corrente e de potencial em que ocorria geração de hidrogênio e ainda para se observar a ocorrência de formação dos óxidos sobre a superfície do metal.

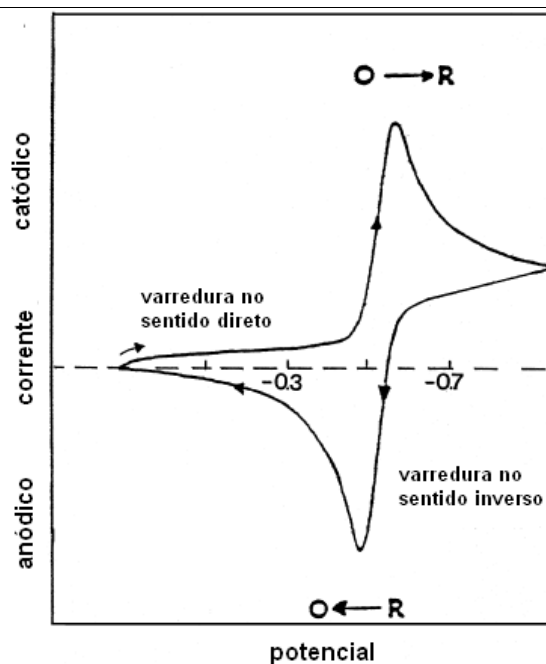


FIGURA 20 - VOLTAMOGRAMA TÍPICO PARA UM PAR REDOX REVERSÍVEL $O + ne^- \leftrightarrow R$

4.2.2. Potencial de circuito aberto

Potencial de circuito aberto (OCP) é o potencial de eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência quando nem potencial e nem corrente são aplicados. Este método se caracteriza pelo monitoramento do potencial em relação ao tempo, até que uma variação nos perfis de potencial em relação ao tempo seja observada. Por meio deste processo espontâneo podem-se conhecer os potenciais de circuito aberto e o tempo necessário para a sua estabilização [MARINO, 2001].

Neste estudo realizaram-se medidas de potencial de circuito aberto durante 90 min em cada experimento para se observar o potencial de equilíbrio do nióbio e tântalo e o tempo para atingir o mesmo.

4.2.3. Cronopotenciometria

A cronopotenciometria é a técnica eletroquímica em que se aplica uma corrente controlada, utilizando um galvanostato, entre o eletrodo de trabalho e

contra eletrodo por um determinado tempo e se obtêm os valores de potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência. Existem diferentes formas de controle de corrente como mostra a Figura 21 [BARD, 1980].

Para uma reação simples, descrita pela Equação 26, uma cronopotenciometria pode ser descrita pela curva da Figura 22.



Equação 26

Onde

O = espécie oxidada

R = espécie reduzida

Com a aplicação de uma corrente ocorre uma brusca queda no potencial devido a mudança da capacitância da dupla camada, ocorrendo a redução de O à R. Em seguida ocorre uma queda mais lenta de potencial, determinada pela Equação de Nernst, até com que a concentração de O na superfície chegue a zero. Assim, o fluxo de O não é suficiente para manter a corrente aplicada, então o potencial do eletrodo tem uma queda brusca novamente [GREEF, 1985].

Para este trabalho, a técnica de cronopotenciometria foi utilizada com diferentes densidades de correntes catódicas e em diferentes tempos de duração para verificar a geração de hidrogênio. As densidades de corrente utilizadas foram de 40, 60 e 80 mA/cm² em tempos de 10, 20 e 30 min para as três condições de densidades de corrente.

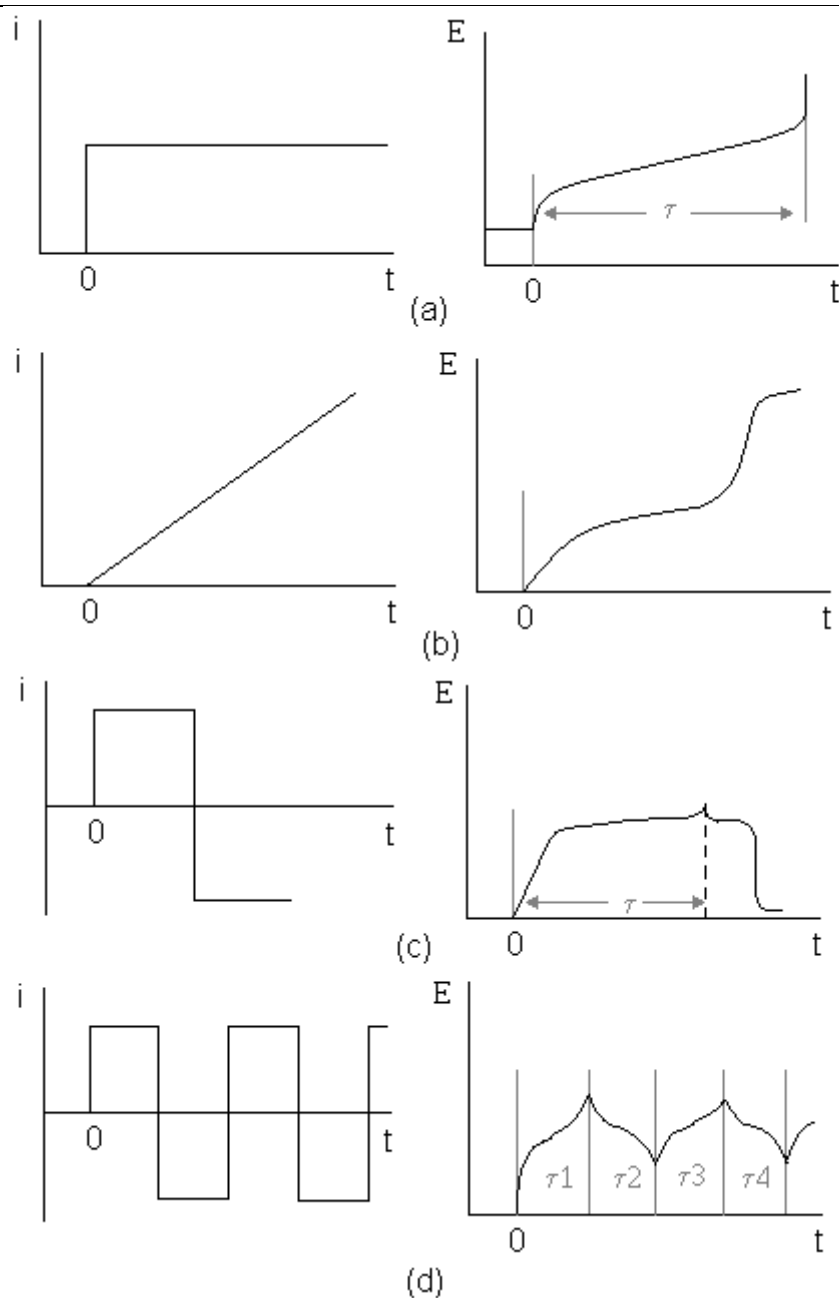


FIGURA 21 - DIFERENTES TIPOS DE TÉCNICAS DE CONTROLE DE CORRENTE (A) CRONOPOTENCIOMETRIA DE CORRENTE CONSTANTE, (B) CRONOPOTENCIOMETRIA DE AUMENTO LINEAR DE CORRENTE, (C) CRONOPOTENCIOMETRIA DE CORRENTE REVERSA E (D) CRONOPOTENCIOMETRIA CÍCLICA [BARD, 1980]

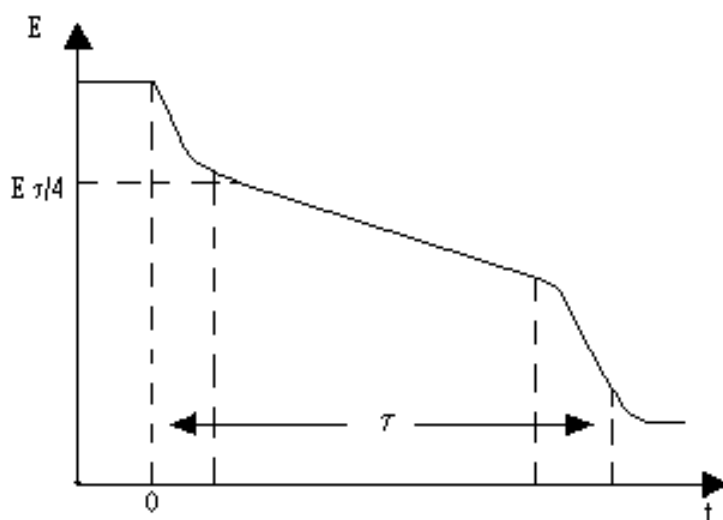


FIGURA 22 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO PARA UMA CRONOPOTENCIOMETRIA DE UM SISTEMA [GREEF, 1985].

4.2.4. Espectroscopia de Impedância eletroquímica

O método onde se aplica um potencial em corrente alternada com diferentes valores de frequência é conhecido por método de impedância eletroquímica ou como espectroscopia de impedância eletroquímica. Este método apresenta diversas vantagens em relação às técnicas de corrente contínua, sendo entre elas:

- Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo;
- Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;
- A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada elétrica podem ser determinadas numa mesma medida.

Uma das limitações do método é a de que ele determina somente a resistência de polarização. Os coeficientes de Tafel têm que ser determinados por outros métodos [WOLYNEC, 2003].

A teoria da impedância eletroquímica é bem desenvolvida no campo da teoria de corrente alternada, a qual descreve um circuito de uma corrente alternada ou um potencial em função da frequência.

Pela Lei de Ohm (Equação 27), aplica-se um potencial (E) a um circuito, resultando numa corrente (I), e determinando uma resistência (R), ou determinando um termo quando conhecido os outros dois, sendo que um resistor é o único elemento que impede o fluxo de elétrons no circuito.

$$E = I R$$

EQUAÇÃO 27

Já para corrente alternada, onde a frequência não é zero, tem-se a Equação 28:

$$E = I Z$$

EQUAÇÃO 28

Na Equação 28, E e I são definidos como potencial e corrente, respectivamente. Z é definido como impedância, um sistema equivalente a resistência no sistema corrente alternada. A impedância, similar a resistência, também é medida em ohms (Ω). Além dos resistores, ainda estão presentes capacitores e indutores, os quais também dificultam o fluxo de elétrons no circuito.

Em uma célula eletroquímica, cinética do eletrodo, reações químicas e a difusão da solução impedem o fluxo de elétrons, e podem ser considerados análogos aos resistores, capacitores e indutores.

A Figura 23 mostra um gráfico típico de uma onda de potencial (E) aplicado e a corrente elétrica de um circuito de corrente alternada (ac) (I). Nota-se que as duas curvas são diferentes, não só em amplitude, mas também estão variando com o tempo, ou seja, estão defasadas.

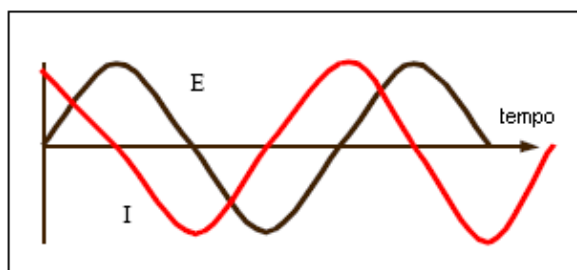


FIGURA 23 - FORMA DE ONDA AC PARA O POTENCIAL APLICADO E A CORRENTE RESULTANTE

Uma análise vetorial possibilita um método conveniente de análise de uma onda ac. No gráfico da Figura 24, onde os eixos são definidos como real (I') e imaginário (I'').

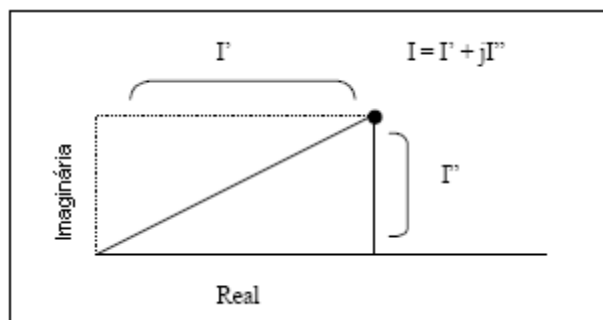


FIGURA 24 - VETOR EM TERMOS DE COORDENADAS REAL (I') E IMAGINÁRIO (I'')

Utilizando a convenção dos números complexos, um vetor de corrente ac pode ser definido como a soma destas componentes real e imaginária, segundo a Equação 36:

$$I_{\text{TOTAL}} = I' + I'' j$$

EQUAÇÃO 29

onde $j = (-1)^{1/2}$

As componentes real e imaginária de uma corrente ou potencial são definidas com relação a forma de onda de referência. A componente real está em fase com a forma de onda de referência e a componente imaginária esta exatamente 90° fora de fase. A forma de onda referência nos permite expressar a corrente e o potencial como vetores. Isto nos permite empregar a lei de Ohm para calcular o vetor impedância com o quociente entre os vetores corrente e potencial:

$$Z_{\text{TOTAL}} = (E' + E'' j) / (I' + I'' j)$$

EQUAÇÃO 30

onde o vetor potencial ac, E , pode ser escrito com um número complexo: $E_{\text{total}} = E' + E'' j$. a expressão do vetor resultante para impedância pode ser, portanto, escrita como $Z_{\text{total}} = Z' + Z'' j$. Então, a magnitude absoluta da impedância pode ser escrita como $|Z| = (Z'^2 + Z''^2)^{1/2}$ e o ângulo de fase, $\tan \theta = Z''/Z'$.

Pode-se estudar um circuito pela derivada da equação da impedância,

porém é mais simples realizar a medida em um circuito e analisar o gráfico resultante. A célula de Radles modela a impedância eletroquímica. Na Figura 25 pode-se ver uma célula de Radles onde R_{Ω} é a resistência da solução entre o eletrodo de trabalho e o de referência, R_p é a resistência de polarização ou resistência a transferência de carga na interface eletrodo/solução e C_{DL} é a capacitância da dupla camada na interface.

Existem algumas formas de se representar os dados de impedância, sendo as principais os diagramas no Plano Complexo (ou Nyquist) e o de Bode. O diagrama de Nyquist, como mostra a Figura 26, tem como abscissa a componente real da impedância (Z') e como ordenada a componente imaginária da impedância (Z'').

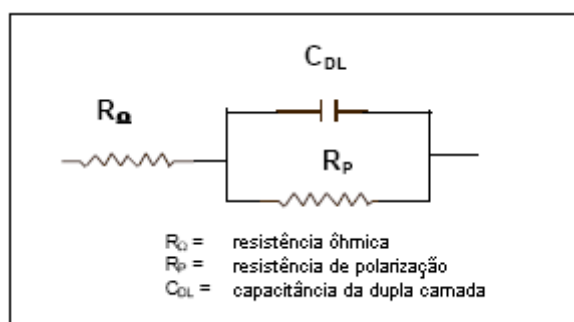


FIGURA 25 - CIRCUITO EQUIVALENTE PARA UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA

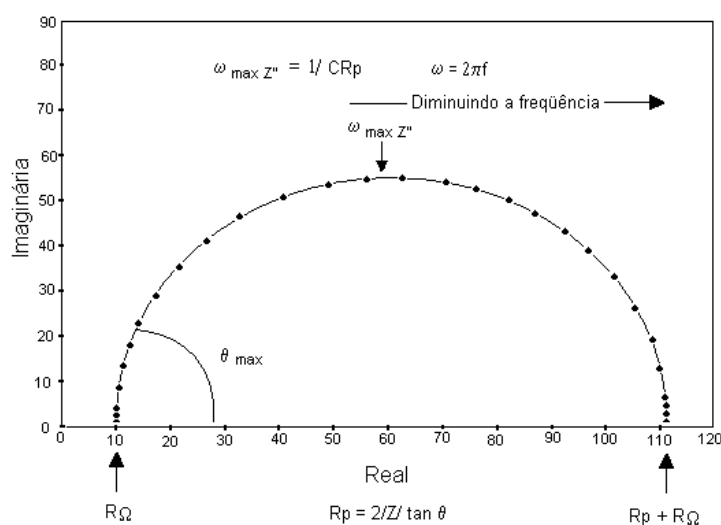


FIGURA 26 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA UM SISTEMA ELETROQUÍMICO SIMPLES

Observa-se em frequências altas, o valor da impedância é quase que a integral criada pela resistência ôhmica ($R\Omega$) e em frequências mais baixas o valor se aproxima da resistência pura, onde o valor é ($R\Omega + R_p$).

Uma das vantagens deste diagrama é que o formato da curva possibilita visualizar os efeitos da resistência ôhmica, onde a altas frequências pode-se extrapolar o semicírculo para a esquerda até interceptar o eixo real e encontrar o valor da resistência ôhmica. Porém, o diagrama de Nyquist apresenta algumas desvantagens, como a frequência não aparece de forma explícita, e ainda, apesar da resistência ôhmica e a resistência de polarização poderem ser obtidas facilmente, o valor da capacitância só pode ser calculado após obter as informações da frequência.

Outra representação bastante utilizada é o diagrama de Bode, como mostra a Figura 27, onde é examinado diretamente o módulo da impedância ($|Z|$) e o ângulo de fase (θ), em função da frequência. Pela curva $\log |Z|$ vs $\log \omega$ podem-se obter os valores de $R\Omega$ e R_p . Em altas frequências, a resistência ôhmica é que domina e o $\log R\Omega$ pode ser obtido pelo patamar em altas frequências, já para baixas frequências, a resistência de polarização também contribui, assim o $\log (R\Omega + R_p)$ é obtido no patamar de baixas frequências.

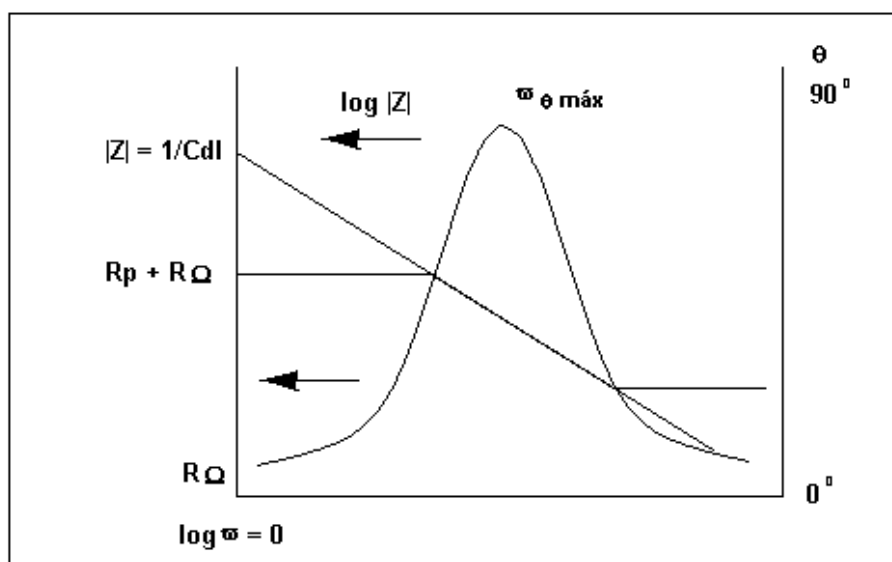


FIGURA 27 - DIAGRAMA DE BODE PARA SISTEMA ELETROQUÍMICO SIMPLES.

O diagrama de Bode ainda mostra o ângulo de fase, θ , sendo que o mesmo em altas e baixas frequências ele chega perto de zero, e em frequências intermediárias, o θ aumenta com o aumento da componente imaginária.[Manual da EG & G-PAR, AC-1]

Para o presente trabalho foram utilizadas as análises de impedância eletroquímica para se obter a variação de resistência e de capacitância da superfície do metal com a variação das condições de carregamento.

4.2.5. Análise de XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X é uma técnica utilizada para estudar e medir a composição e a estrutura das camadas superficiais da amostra analisada. Ela é muito utilizada nos campos da corrosão, catálise, materiais, semicondutores e polímeros como uma forma de investigação.

A técnica consiste na irradiação da amostra com raios X monoenergéticos e posterior análise da energia dos elétrons detectados. Raios X Mg K α (1253,6 eV) ou Al K α (1486,6 eV) são os mais utilizados. Estes fótons têm uma força de penetração no sólido limitada na ordem de 1 a 10 nm. Eles interagem com os átomos na região da superfície, pelo efeito fotoelétrico, causando a emissão de elétrons.

Esta emissão de elétrons tem a energia cinética dada pela fórmula:

$$KE = h\nu - BE - \phi_{sp} \quad \text{EQUAÇÃO 31}$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton, BE é a energia de ligação e ϕ_{sp} é função de trabalho do espectrômetro [HANDBOOK OF XPS, 1992].

A identificação dos elementos presentes é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos dos fotoelétrons. A intensidade dá informação sobre a composição da superfície, enquanto que a posição exata indica o estado químico do átomo emissor [NASCENTE, 1991].

Por essa análise é possível obter informações de níveis mais internos,

como por exemplo, a energia que liga os elétrons internos, os níveis de energia para os elétrons de valência, identificação de características estruturais, etc. e ainda realizar uma análise de superfície obtendo o comportamento de toda a superfície, perfilar com respeito a profundidade as camadas da superfície, entre outros.

No presente trabalho, a análise de XPS tem o objetivo de observar as características da superfície do nióbio e do tântalo sob os carregamentos de hidrogênio e o estado de oxidação do metal. As análises foram feitas sob ultra-alto vácuo (7×10^{-10} Pa) empregando-se o espectromicroscópio de superfícies da VG Microtect, modelo ESCA 3000. Como fonte excitadora foi usada a radiação $K\alpha$ do magnésio, com energia $h\nu = 1253,6$ eV e potência de 225 W (emissão de 20mA e voltagem de 13kV).

CAPÍTULO 5

- RESULTADOS E DISCUSSÕES -

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. ANÁLISE DA ESTABILIDADE DOS ÓXIDOS FORMADOS ESPONTANEAMENTE

5.1.1. Voltamograma cíclico do nióbio e tântalo

Os voltamogramas para o nióbio e para o tântalo em solução de 0,1M de NaOH à temperatura de aproximadamente 25°C obtido logo após a imersão do eletrodo no eletrólito, numa faixa de potenciais de -1,3V a 1,5V, são mostrados na Figura 28 e na Figura 29, respectivamente. Esta faixa foi utilizada para que não houvesse a influência da evolução de hidrogênio pois, a geração de hidrogênio iniciava por volta de -1,5V.

Através da análise destes voltamogramas (Figura 28 e Figura 29) pode-se observar um comportamento típico dos metais válvula em ambos os sistemas. O primeiro ciclo de varredura de potenciais, pode ser dividido em regiões. Na região A, onde a corrente é catódica, a varredura é feita desde o potencial de início da polarização, -1,3V, até o potencial de inversão de corrente de catódica para anódica. A região B consiste em uma varredura desde o potencial de inversão até o pico de corrente catódica. Nessa região ocorre a oxidação do metal, onde a corrente aumenta exponencialmente em função do potencial aplicado. Então, nessa região ocorre o crescimento do óxido anódico, preferencialmente por migração de íons. O pico apresentado em torno de -0,85V no voltamograma do nióbio e -0,72V para o tântalo, respectivamente, correspondem a um máximo de corrente anódica que diminui com posterior aumento do potencial anódico, indicando a formação de um óxido, provavelmente Nb_2O_5 e Ta_2O_5 , e que os mesmos possuem características protetoras. Em seguida a corrente permanece praticamente constante com o aumento do

potencial, correspondendo a região C, indicando o estado pseudo-passivo do metal acompanhado por aumento da espessura do óxido formado. Este aumento da espessura do óxido causa o aumento da resistência a corrosão destes filmes protetores.

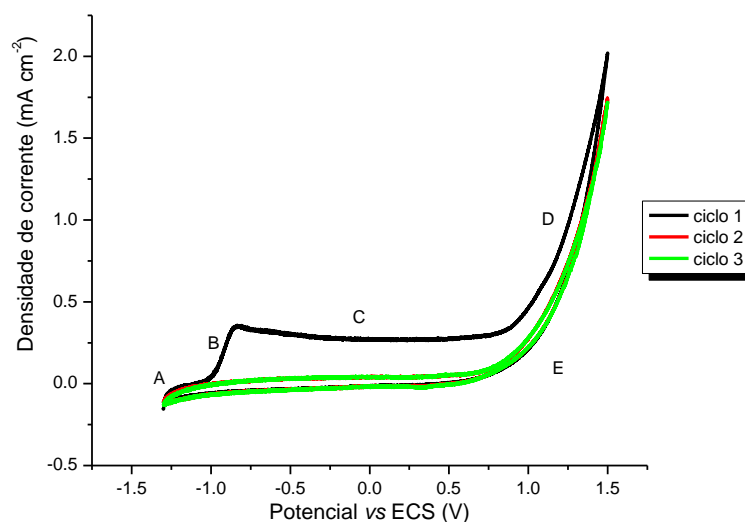


FIGURA 28 - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO PARA O NIÓBIO OBTIDO IMEDIATAMENTE APÓS A SUA IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE 0,1M DE NaOH, PH 13, A 25°C; NUMA FAIXA DE POTENCIAIS DE -1,3V A 1,5V

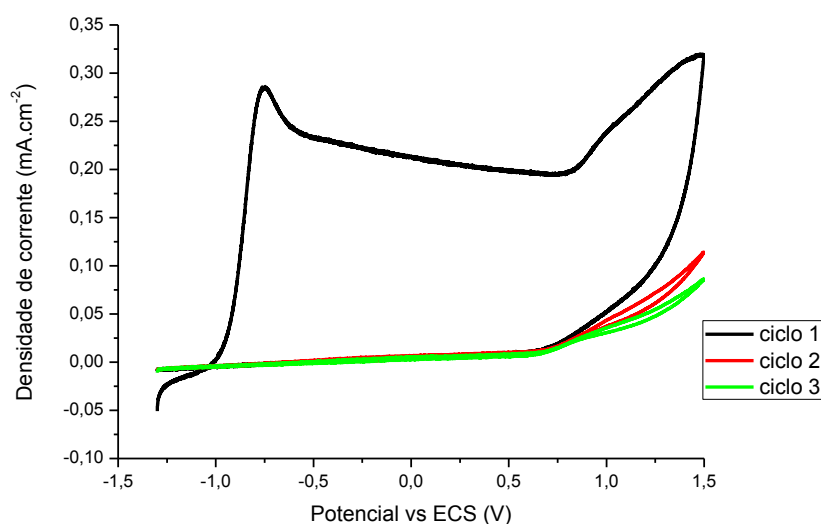


FIGURA 29 - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO PARA O TÂNTALO OBTIDO IMEDIATAMENTE APÓS A SUA IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE 0,1M DE NaOH, PH 13, A 25°C; NUMA FAIXA DE POTENCIAIS DE -1,3V A 1,5V

A região D está relacionada a processos de ruptura do filme de óxido e é verificada na região em que a densidade de corrente começa a aumentar rapidamente até o potencial de inversão da varredura. Esta elevação da densidade de corrente também pode estar associada à formação de um óxido poroso, ou ainda ao início da evolução de gás oxigênio no eletrodo de trabalho, que pode ser gerado através da dissociação da água ou mesmo da hidroxila por se estar utilizando um meio básico. Na região E, onde ocorre a inversão no sentido de varredura, observa-se uma queda brusca na corrente tendendo a zero e mantendo-se constante, o que caracteriza o comportamento de um metal válvula, isto é, possui forte tendência a formar óxidos espontâneos, estáveis e de difícil dissolução.

A partir do segundo ciclo de varredura, a corrente se mantém constante e próxima de zero, tanto no sentido de varredura direto quanto no reverso. Este comportamento torna evidente que, após o primeiro ciclo, o eletrodo de nióbio e de tântalo se mantém passivos em toda a faixa de potenciais investigado e o óxido passivo formado sobre a superfície impede as reações de oxi-redução na interface metal/óxido/eletrólito.

5.1.2. Comparação entre comportamentos do nióbio e do tântalo a partir das análises dos voltamogramas cíclicos

Comparando as Figura 28 e Figura 29 verifica-se um comportamento semelhantes dos dois metais, nióbio e tântalo, pois em ambos observa-se a formação de um filme estável no primeiro ciclo voltamétrico e a não dissolução do mesmo nos ciclos posteriores, confirmando as características de metais válvula, de um filme de difícil dissolução.

Pelas Figura 28 e Figura 29 observa-se que há uma superioridade de corrente de pico no processo oxidativo para o nióbio, o qual apresenta 41 mA.cm^{-2} sobre 28 mA.cm^{-2} do tântalo.

Na análise das cargas envolvidas no processo de crescimento dos óxidos

de nióbio e tântalo em função das áreas sob a varredura catódica do primeiro ciclo de carregamento, verifica-se que o primeiro apresenta $0,58 \text{ mC.cm}^{-2}$, já o tântalo apresenta um valor bem inferior, $0,23 \text{ mC.cm}^{-2}$. Através destes valores pode supor que o filme de óxido de nióbio é mais espesso, porém menos compacto que o filme de óxido de tântalo.

5.2. VARIAÇÃO NO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO COM O CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO

5.2.1. Nióbio sem voltametria cíclica antecedendo os ciclos

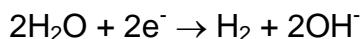
Com o objetivo de analisar os efeitos do hidrogênio sobre o potencial de equilíbrio do metal foram utilizadas medidas de potencial de circuito aberto (OCP). Foram realizados cinco ciclos de carregamento ininterruptos para cada condição experimental. Cada ciclo era composto de uma cronopotenciometria e um potencial de circuito aberto, sendo que em cada análise não ocorriam variações nas condições das duas técnicas eletroquímicas. Durante a cronopotenciometria era aplicada uma corrente catódica ao eletrodo, possibilitando a reação de geração de hidrogênio, tirando o eletrodo de seu estado de equilíbrio, fazendo com que seu potencial aumentasse em direção a valores mais negativos como pode ser observado na Figura 30.

Uma das principais reações catódicas em meios aquosos em altos pHs é a redução direta da água, a qual causa a reação de evolução de hidrogênio. Em pH 14, o potencial de equilíbrio para o sistema $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ é $-1,068\text{V}$ vs ECS [ROBIN, 2004]. Já para pH 13 (pH da solução utilizada) o potencial de equilíbrio do sistema, obtido pela Equação 32, é $-1,009\text{V}$.

$$\Delta E = -0,059\Delta\text{pH}$$

Equação 32

Considerando que os valores de potenciais durante a polarização ficaram na faixa de $-1,8$ a $-1,9\text{V}$ vs ECS, a reação catódica que domina o sistema $\text{Nb}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ nestas condições é



Equação 33

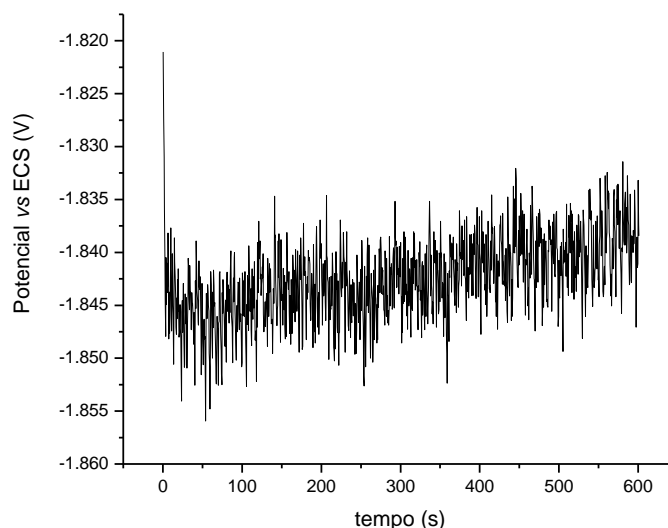


FIGURA 30 - CRONOPOTENCIOMETRIA PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO COM APLICAÇÃO DE DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE $40\text{mA}/\text{cm}^2$ DURANTE 10MIN EM SOLUÇÃO DE 0,1M DE NaOH, PH 13, A 25°C .

Pelas Figura 31, Figura 32 e Figura 33 podem-se observar as curvas de potenciais de circuito aberto para três condições experimentais. Na Figura 31 é possível observar as seis curvas de variação do potencial de circuito aberto, sendo que o ciclo 0 corresponde as condições antes dos carregamentos de hidrogênio, ciclo 1 após um carregamento, o ciclo 2 após dois carregamentos e assim sucessivamente. Em cada curva de OCP observa-se que o potencial aumenta com o passar do tempo em direção a valores mais positivos tendendo a permanecer constante com o tempo. Este comportamento da curva indica a presença de um óxido formado ao ar que proporciona à superfície maior estabilidade. Este comportamento é típico dos metais válvula que tendem a formar filmes de espessura constante quando submetidos a um campo elétrico constante num dado potencial ou mesmo ao ar.

Comparando-se agora, as curvas de OCP de cada ciclo de carregamento em um mesmo instante de tempo, observa-se que ocorre um deslocamento do

potencial do sistema nióbio/óxido no sentido positivo (mais nobre) com o aumento do número de ciclos de carregamento. Este fato indica, portanto, que há uma interação, predominantemente, do tipo M-H deslocando o ΔG do sistema para valores mais negativos. Este comportamento está em conformidade com o previsto na Equação 11 em que se tem o termo G_H^{conf} referente a interação H-M.

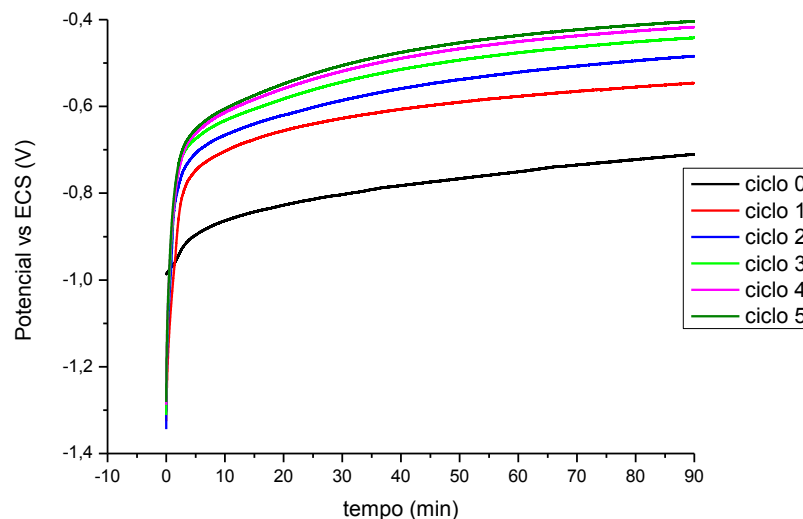


FIGURA 31 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM pH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40mA/CM², SEM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--) CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5

Este deslocamento do potencial para valores mais positivos, pode ter ocorrido também devido à mudanças de estequiometria, ou ainda devido à influência do hidrogênio no sistema. Entretanto, nas condições de pH e potencial utilizados na medida de OCP (pH = 13 e potencial entre -0,8 e -0,5V), termodinamicamente, tem-se Nb₂O₅ como espécie mais estável, não havendo previsão para mudança de sua estequiometria, como indicado no diagrama de equilíbrio pH vs potencial da Figura 14.

Desta forma, a variação do potencial de circuito aberto do sistema nióbio/óxido estar associada a influência do hidrogênio no sistema.

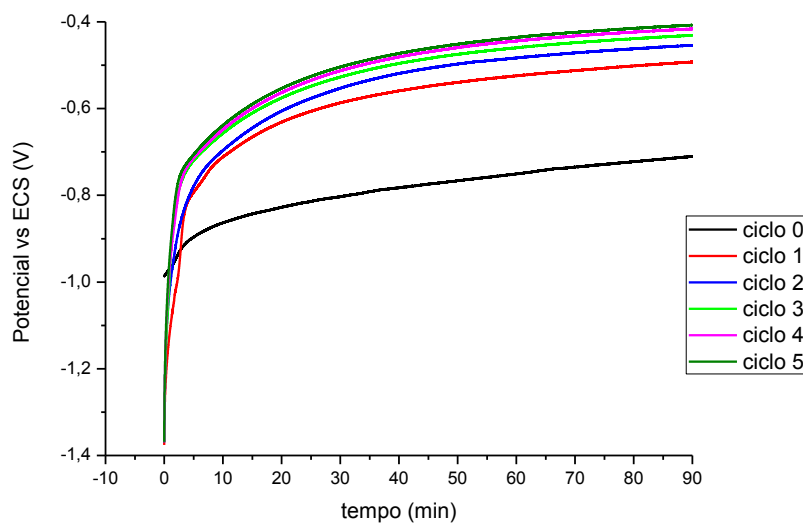


FIGURA 32 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM², SEM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (-) CICLO 1 (-) CICLO 2 (-) CICLO 3 (-) CICLO 4 (-) CICLO 5

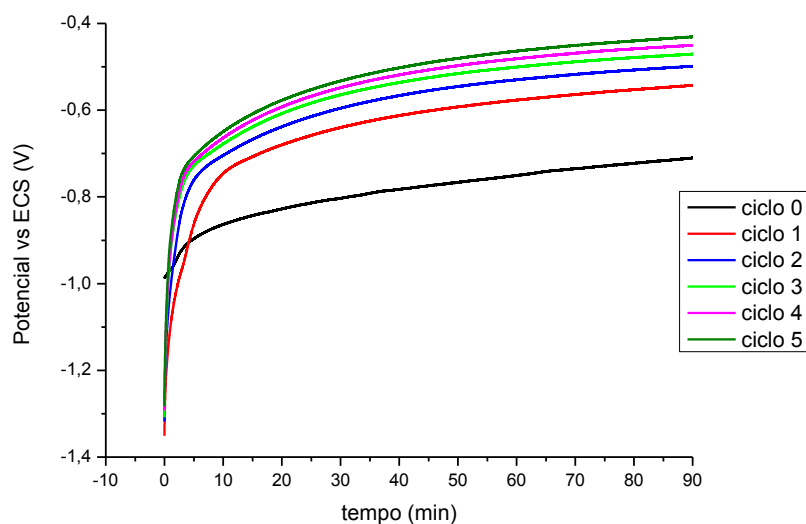


FIGURA 33 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM², SEM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (-) CICLO 1 (-) CICLO 2 (-) CICLO 3 (-) CICLO 4 (-) CICLO 5

Comparando-se as Figura 31, Figura 32 e Figura 33, que apresentam os valores de potenciais de circuito aberto para os cinco ciclos de carregamento nas três densidades de corrente em um mesmo tempo de carregamento (10 min), é possível observar que o comportamento nas três condições segue a mesma tendência, sendo que para a densidade de corrente de 80 mA/cm^2 se observa uma menor variação do potencial de circuito aberto em relação ao primeiro e ao quinto ciclo de carregamento, ficando em torno de $0,13 \text{ V}$ e para a densidade de corrente de 40 mA/cm^2 a variação é $0,28 \text{ V}$.

Na Figura 34 estão os valores de potenciais de circuito aberto em cada condição experimental (estes valores de potenciais de circuito aberto foram retirados de figuras constantes no Anexo A). Observa-se que as condições que apresentaram menor alteração de potencial em relação ao primeiro e ao último ciclo foram as condições nas quais a cronopotenciometria, ou o carregamento de hidrogênio, foi realizado com a maior densidade de corrente, de 80 mA/cm^2 com 30 min, seguido da condição de 60 mA/cm^2 por 30 min e a condição que apresenta maior alteração é a condição com 40 mA/cm^2 de densidade de corrente durante 10min de carregamento.

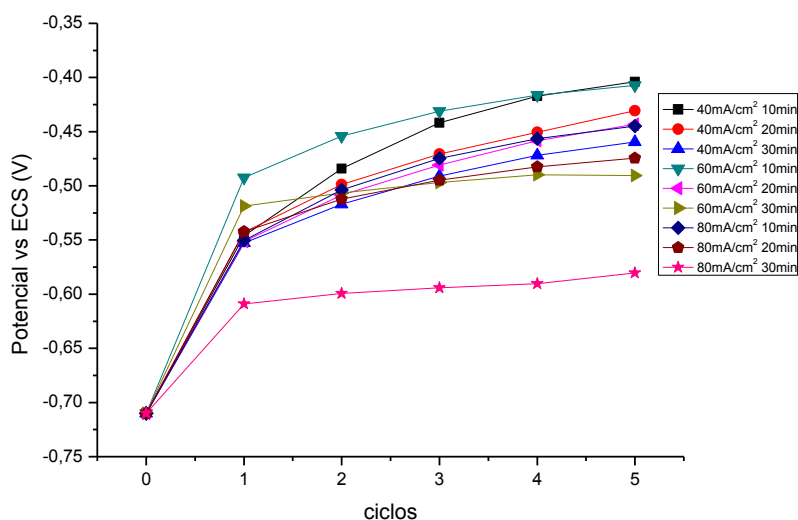


FIGURA 34 – VARIAÇÃO DOS POTENCIAIS DE CIRCUITO ABERTO DO SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO APÓS 90MIN EM SOLUÇÃO COM O NÚMERO DE CICLOS DE CARREGAMENTO EM CADA CONDIÇÃO AVALIADA EM SOLUÇÃO DE $\text{NaOH } 0,1\text{M}$, $\text{pH } 13$ À 25°C , SEM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO

Este fenômeno pode estar associado ao fato de que nas condições de maior densidade de corrente há uma maior geração de hidrogênio, o qual pode favorecer ligações H-H nos sítios intersticiais, fazendo com que o potencial de circuito aberto tenda para valores mais negativos.

5.2.2. Nióbio com voltametria cíclica antecedendo os ciclos

Para que houvesse uma redução da influência do crescimento do óxido de nióbio crescido ao ar no potencial de circuito aberto durante os carregamentos de hidrogênio e possibilitasse uma melhor avaliação da atividade do hidrogênio sobre o sistema nióbio/óxido foi realizado voltametria cíclica antes de iniciar os ciclos de carregamento de hidrogênio. A voltametria cíclica foi realizada condições já discutida e apresentada na Figura 28. As condições de carregamento são as mesmas descritas para os ciclos sem voltametria cíclica inicial.

Os potenciais de circuito aberto após três condições de carregamentos de hidrogênio estão apresentados nas Figura 35, Figura 36 e Figura 37. Em cada curva de OCP observa-se que o potencial aumenta com o passar do tempo em direção a valores mais positivos tendendo a permanecer constante com o tempo semelhante as condições com voltametria cíclica inicial

Comparando-se agora, as curvas de OCP de cada ciclo de carregamento em um mesmo instante de tempo, observa-se que ocorre um deslocamento do potencial do sistema nióbio/óxido no sentido negativo com o aumento do número de ciclos de carregamento, comportamento inverso do sistema sem a voltametria cíclica inicial. Este fato indica, portanto, que o sistema está ficando menos resistente com o aumento da quantidade de hidrogênio, indicando uma provável interação do mesmo com o metal e possivelmente a degradação do mesmo. Este comportamento indica que a forma de interação do hidrogênio com o óxido ocorre no sentido de aumentar o ΔG , de acordo com a Equação 32.

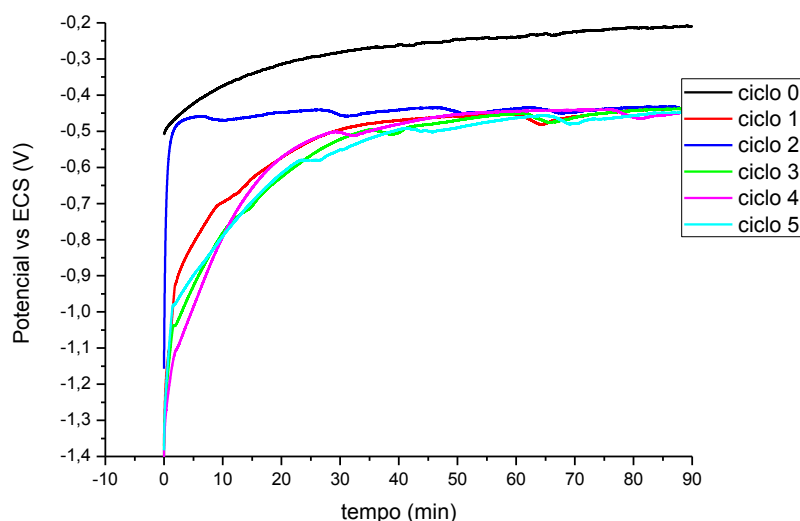


FIGURA 35 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM pH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40mA/cm², COM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (-) CICLO 1 (-) CICLO 2 (-) CICLO 3 (-) CICLO 4 (-) CICLO 5

Observa-se que para os ciclos 1 a 4, praticamente, não há variação no potencial de circuito aberto ao longo do tempo, fato, que se repete para todos os casos independente da densidade de corrente de carregamento aplicada. Para a condição de 40 mA/cm², após 30 min aproximadamente, já observa-se que o potencial do sistema estabiliza em -0,5 V, para 60 mA/cm² em -0,55 V e para a condição mais severa, 80 mA/cm², tem-se a estabilização em -0,6 V, observando-se assim um deslocamento do potencial de circuito aberto com o aumento da densidade de corrente de carregamento.

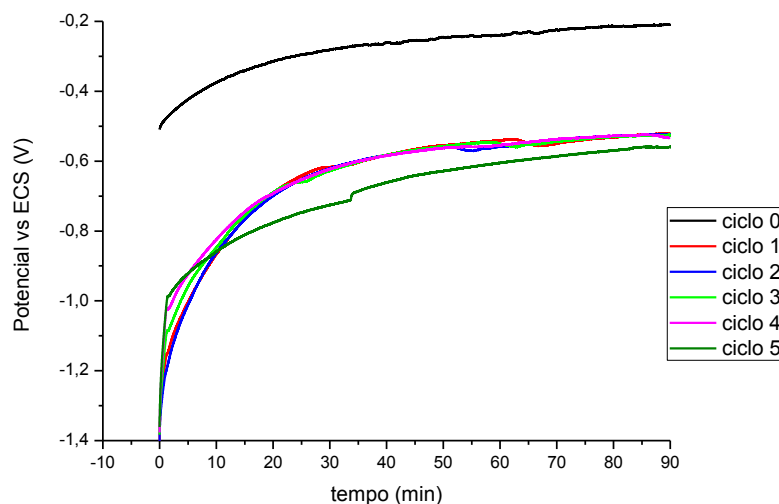


FIGURA 36 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM², COM VOLTAMETRIA CÍCLICA INICIAL

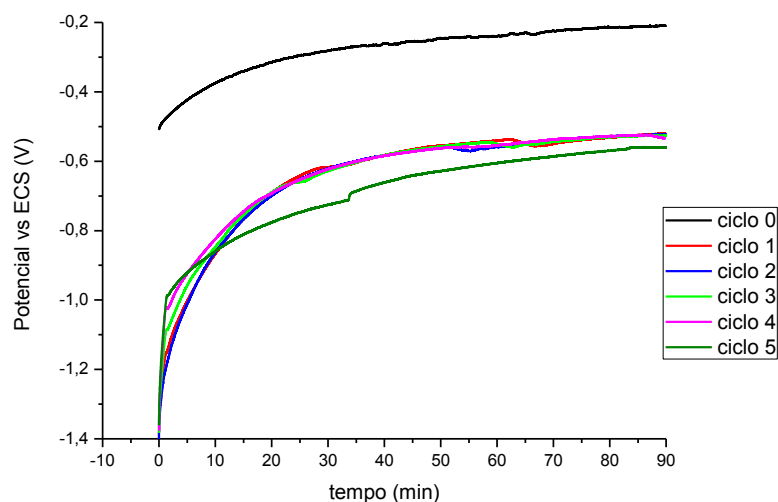


FIGURA 37 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM², COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--) CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5

Na Figura 38 estão representadas as variações de potencial de circuito aberto após 90 min de leitura com o aumento do número de ciclos de carregamento em todas as condições de densidade de corrente e tempos de carregamento e com voltametrias cíclicas iniciais (os dados foram retirados das

figuras constantes no Anexo B). Pela Figura 38 verifica-se que em todas as condições há um deslocamento do potencial de circuito aberto para valores mais negativos, sendo que para as condições onde há maior geração de hidrogênio ($80\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 30min e $60\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 30min) há uma maior variação do potencial de circuito aberto. Esta modificação pode estar relacionada com uma redução parcial da camada de óxido causada pela presença do hidrogênio na superfície, seguida de dissolução química e o óxido carregado com hidrogênio. Casanova *et al.* [1996] e Velasco [2007] observaram esta redução de filmes passivos formados sobre aços, quando realizava ensaios de permeação de hidrogênio.

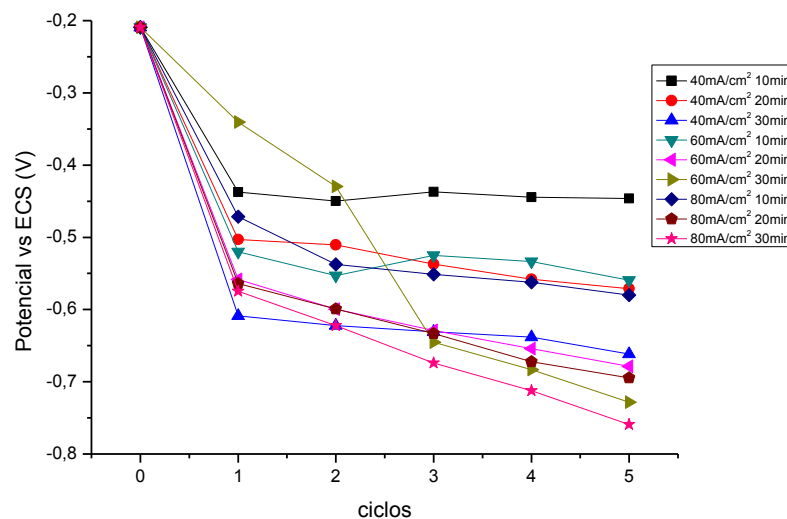


FIGURA 38 - VARIAÇÃO DOS POTENCIAIS DE CIRCUITO ABERTO DO SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO APÓS 90MIN EM SOLUÇÃO COM O NÚMERO DE CICLOS DE CARREGAMENTO EM CADA CONDIÇÃO AVALIADA EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, pH 13 À 25°C , COM VOLTAMETRIA CÍCLICA INICIAL ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO

5.2.3. Tântalo sem voltametria cíclica antecedendo os ciclos

Com o objetivo de analisar os efeitos do hidrogênio sobre o potencial de equilíbrio do metal foram utilizadas medidas de potencial de circuito aberto (OCP). O procedimento utilizado foi o mesmo descrito para o nióbio, no íte, 5.2.1

Nas Figura 39, Figura 40 e Figura 41 estão apresentadas as curvas de potenciais de circuito aberto para três condições experimentais. Na Figura 39,

observam-se as seis curvas de variação do potencial de circuito aberto, sendo que o ciclo 0 corresponde as condições da superfície antes dos carregamentos de hidrogênio, ciclo 1 após um carregamento, o ciclo 2 após dois carregamentos e assim sucessivamente. Em cada curva de OCP observa-se que o potencial aumenta com o passar do tempo em direção a valores mais positivos tendendo a permanecer constante com o tempo. Este comportamento da curva indica a presença de um óxido que proporciona à superfície maior estabilidade. Este comportamento semelhante ao nióbio, apresentado anteriormente, confirma uma característica típica dos metais válvula que tendem a formar filmes de espessura constante quando submetidos a um campo elétrico constante num dado potencial.

Comparando-se agora, as curvas de OCP de cada ciclo de carregamento em um mesmo instante de tempo, observa-se que ocorre um deslocamento do potencial do sistema tântalo/óxido no sentido positivo (mais nobre) com o aumento do número de ciclos de carregamento. Este fato indica, portanto, que há uma interação, predominantemente, do tipo M-H deslocando o ΔG do sistema para valores mais negativos. O comportamento está corroborado com o previsto na Equação 11 em que se tem o termo G_H^{conf} referente a interação H-M, semelhante ao observado no sistema nióbio/óxido.

Este deslocamento do potencial para valores mais positivos, pode ter ocorrido também devido tanto ao crescimento de óxido ou à mudanças de estequiometria do mesmo, ou ainda devido à influência do hidrogênio no sistema. Entretanto, nas condições de pH e potencial utilizados na medida de OCP (pH = 13 e potencial em torno de -0,7 a -0,4V), termodinamicamente, tem-se Ta_2O_5 como espécie mais estável, como verificado no Diagrama de Pourbaix na Figura 15.

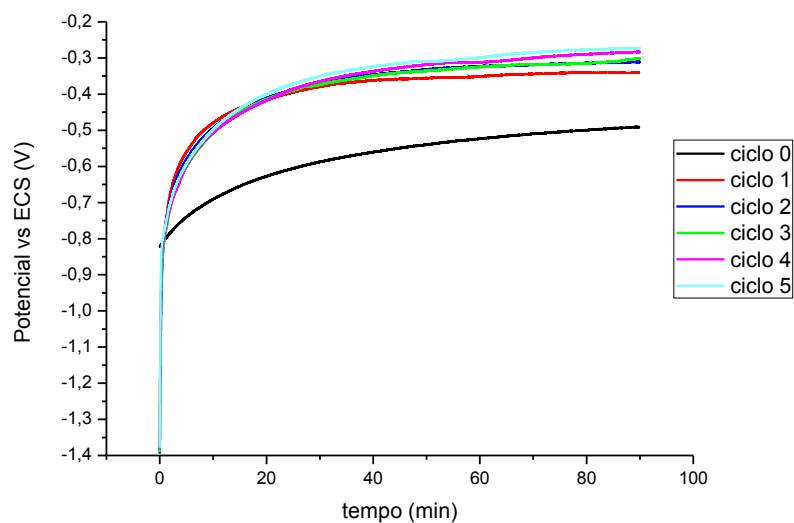


FIGURA 39 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO DE TÂNTALO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM² (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5

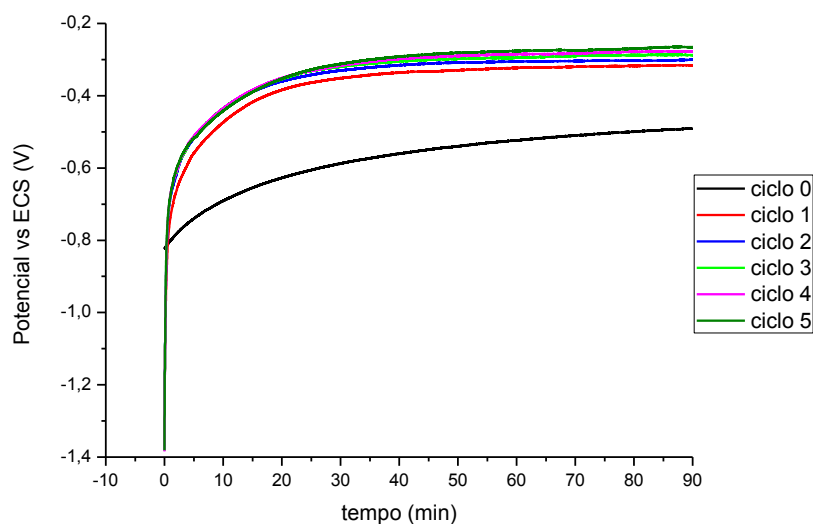


FIGURA 40 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM² (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5

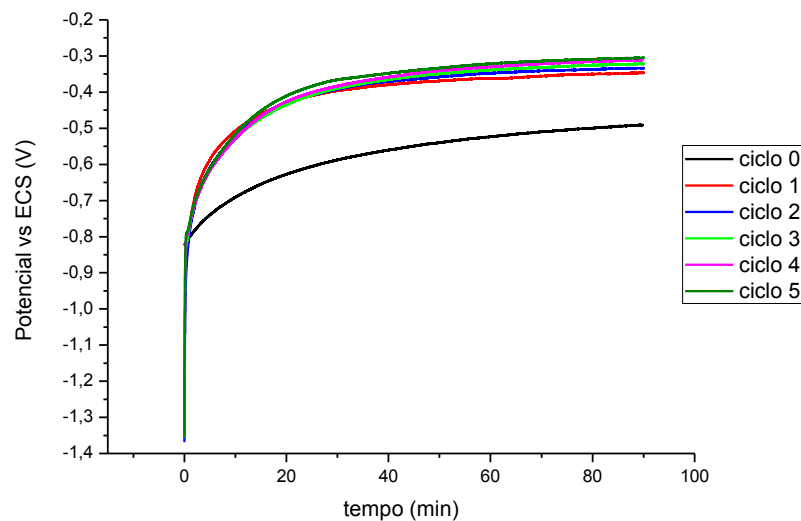


FIGURA 41 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM² (--) CICLO 0 (- - -) CICLO 1 (- - -) CICLO 2 (- - -) CICLO 3 (- - -) CICLO 4 (- - -) CICLO 5

Comparando-se as Figura 39, Figura 40 e Figura 41, que apresentam os valores de potenciais de circuito aberto para os cinco ciclos de carregamento nas três densidades de corrente em um mesmo tempo de carregamento, é possível observar que o comportamento nas três condições segue a mesma tendência, sendo que as variações entre o ciclo 0 e o ciclo 5 aumenta de acordo com o aumento da corrente de carregamento.

A Figura 42, onde estão apresentados as variações dos potenciais de circuito aberto após 90 min de leitura com a aumento do número de ciclos de carregamento de hidrogênio em cada condição experimental (estes valores de potenciais de circuito aberto foram retirados de figuras constantes no Anexo C), corrobora com as observações descritas anteriormente. Verifica-se que em todas as condições de carregamento de hidrogênio o potencial de circuito aberto tende a valores mais positivos.

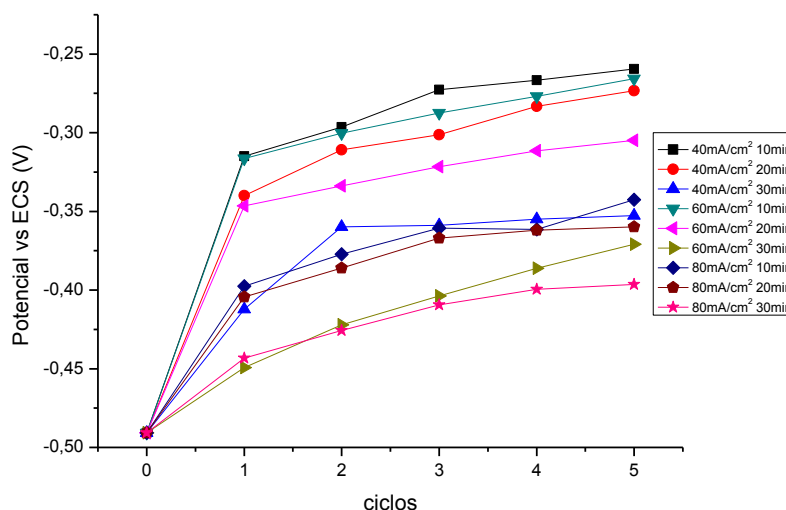


FIGURA 42 – VARIAÇÃO DOS POTENCIAIS DE CIRCUITO ABERTO DO TÂNTALO APÓS 90MIN EM SOLUÇÃO COM O NÚMERO DE CICLOS DE CARREGAMENTO EM CADA CONDIÇÃO AVALIADA EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, PH 13 À 25°C, SEM VOLTAMETRIA CÍCLICA INICIAL ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO

5.2.4. Tântalo com voltametria cíclica antecedendo os ciclos

Para que houvesse uma redução da influência do crescimento do óxido de tântalo no potencial de circuito aberto durante os carregamentos de hidrogênio e possibilitasse uma melhor avaliação da atividade do hidrogênio sobre o sistema tântalo/óxido de tântalo foi realizado voltametria cíclica antes de iniciar os ciclos de carregamento de hidrogênio. A voltametria cíclica foi realizada condições já discutida e apresentada na Figura 29.

Os potenciais de circuito aberto após três condições de carregamentos de hidrogênio estão apresentados nas Figura 43, Figura 44 e Figura 45. Em cada curva de OCP observa-se que o potencial aumenta com o passar do tempo em direção a valores mais positivos tendendo a permanecer constante com o tempo.

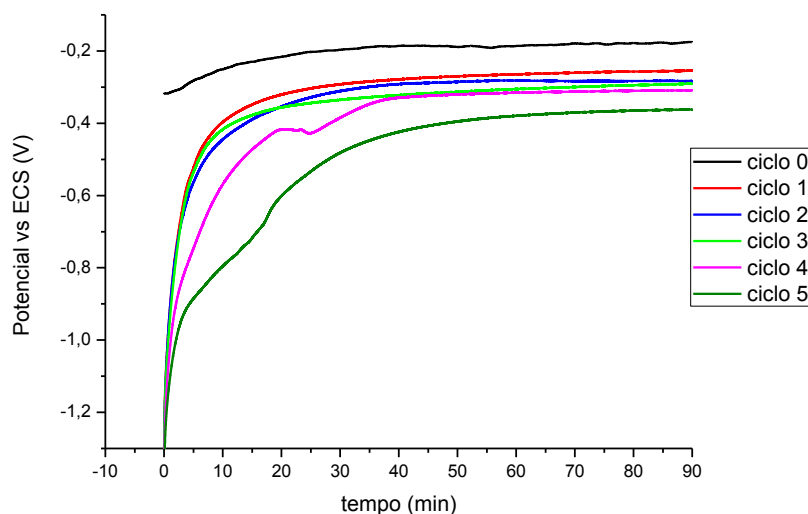


FIGURA 43 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM², COM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5

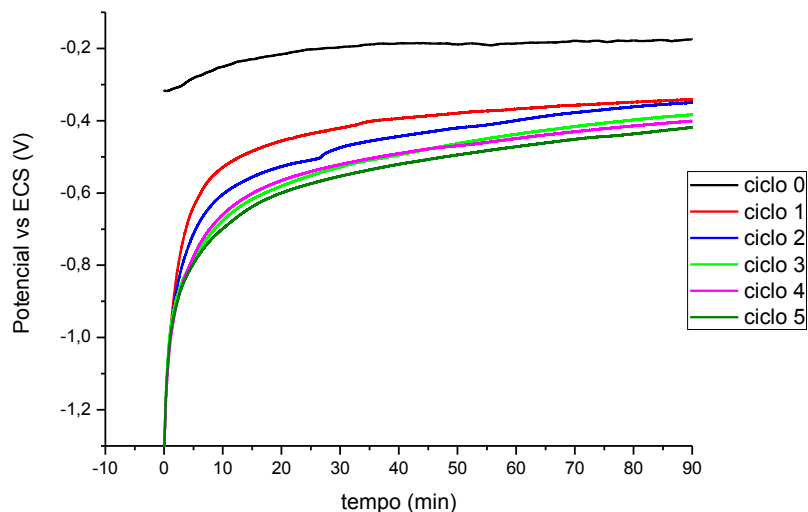


FIGURA 44 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM², COM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5

Comparando-se agora, as curvas de OCP de cada ciclo de carregamento em um mesmo instante de tempo, observa-se que ocorre um deslocamento do potencial do sistema tântalo/óxido no sentido negativo com o aumento do número de ciclos de carregamento, comportamento inverso do sistema sem a voltametria cíclica inicial. Entretanto, diferentemente do observado no sistema nióbio/óxido há uma maior sensibilidade do potencial de circuito aberto em relação os ciclos de carregamento de hidrogênio.

Verifica-se uma tendência do deslocamento dos potenciais de circuito aberto para valores mais negativos, para uma mesma densidade de corrente, com o aumento do número de ciclos de carregamento.

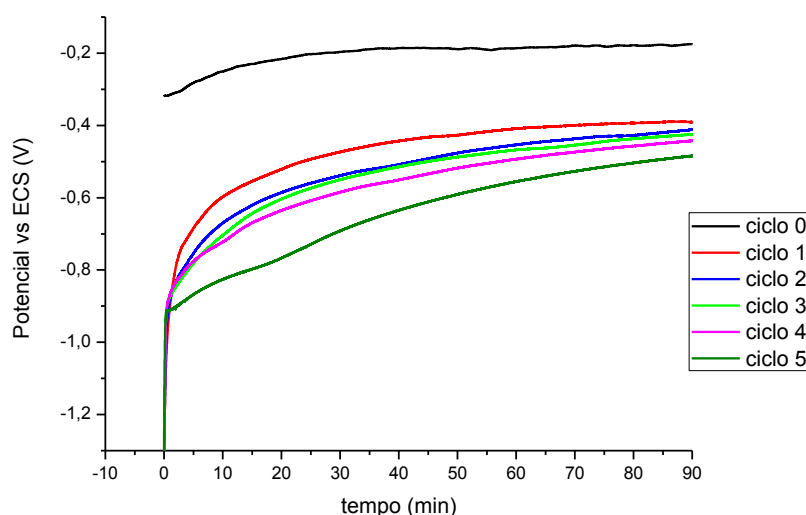


FIGURA 45 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM², COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (- -) CICLO 1 (- -) CICLO 2 (- -) CICLO 3 (- -) CICLO 4 (- -) CICLO 5

Na Figura 46 estão representadas as variações de potencial de circuito aberto após 90 min de leitura com o aumento do número de ciclos de carregamento em todas as condições de densidade de corrente e tempos de

carregamento e com voltametrias cíclicas iniciais. Pela Figura 46 verifica-se que em todas as condições há um deslocamento do potencial de circuito aberto para valores mais negativos, sendo que para as condições onde há maior geração de hidrogênio ($80\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 30min e $60\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 30min) há uma maior variação do potencial de circuito aberto. Esta modificação pode ser relacionada a uma redução parcial da camada de óxido causada pela presença do hidrogênio na superfície, seguida de dissolução química e o óxido carregado com hidrogênio.

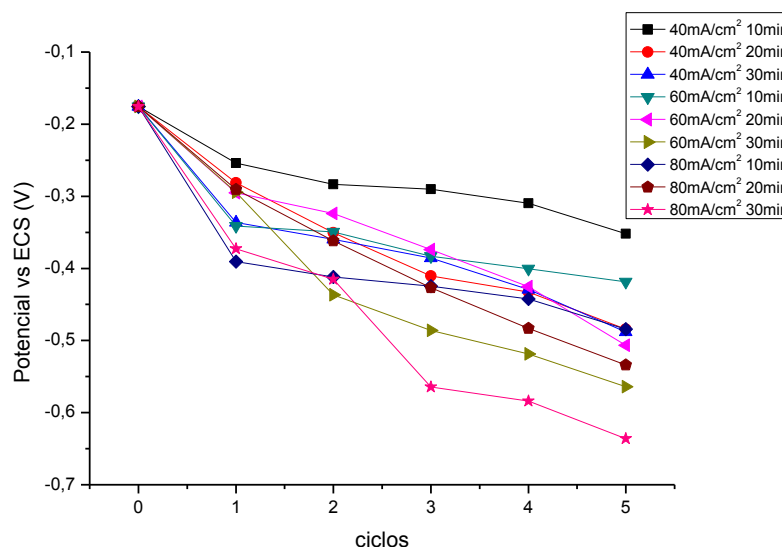


FIGURA 46 – VARIAÇÃO DO POTENCIAL DO CIRCUITO ABERTO DO TÂNTALO APÓS 90MIN COM O NÚMERO DE CICLOS DE CARREGAMENTO, COM VOLTAMETRIA CÍCLICA INICIAL EM CADA CONDIÇÃO AVALIADA EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, PH 13 À 25°C

5.2.5. Comparação dos sistemas estudados

Avaliando os quatro sistemas estudados, nióbio com e sem a execução de uma voltametria cíclica antes dos ciclos de carregamento de hidrogênio e tântalo com e sem a execução de uma voltametria cíclica antes dos ciclos de carregamento verifica-se que em todos há uma influência da quantidade de hidrogênio gerado na variação do potencial de circuito aberto.

Porém as condições com voltametria cíclica inicial apresentam um resultado mais significativo em relação a interação do hidrogênio com o sistema

metal/óxido, pois há uma redução do efeito da formação do óxido pelo fato de o mesmo ter sido formado no início. Além disso, os potenciais de circuito aberto dos ciclos 1 a 5 tendem para o potencial de circuito aberto do ciclo 0, mostrando a reversibilidade dos sistemas com a formação de um óxido passivo na superfície.

Para o sistema tântalo/óxido verificou-se uma maior sensibilidade do potencial de circuito aberto com o carregamento de hidrogênio.

5.2.6. Relação entre o potencial de equilíbrio e a concentração de hidrogênio gerado

Como descrito anteriormente no item 3.2.2, Yayama *et al.* [1986] verificaram a dependência linear do potencial de equilíbrio e $\ln C$, sendo C a concentração de hidrogênio, para um sistema de $\text{TiMn}_{1,5}$.

Nas Figura 47 e Figura 48 estão representadas as relações potencial de circuito aberto após 90min com o $\ln Q$, onde Q é a carga elétrica dos sistemas estudados. Verifica-se nestas figuras que os sistemas onde não houveram a formação do óxido pela voltametria cíclica, tanto para o nióbio quanto para o tântalo, seguem o descrito pelo Yayama *et al.* [1986], onde verifica-se um comportamento próximo ao linear entre a variação o potencial de circuito aberto e $\ln Q$. Já para os sistemas com a formação do óxido, principalmente para o nióbio/óxido esta linearidade não ocorre. Confirmando a teoria descrita pelos autores.

Comparando o sistema com óxidos formados por voltametria, verifica-se que a maior estabilidade do óxido de tântalo, pois este sistema se mostra um pouco mais comportado em relação ao óxido de nióbio. Isto pode ser explicado devido a única estequiometria apresentada pelo óxido de tântalo, conforme discutido anteriormente.

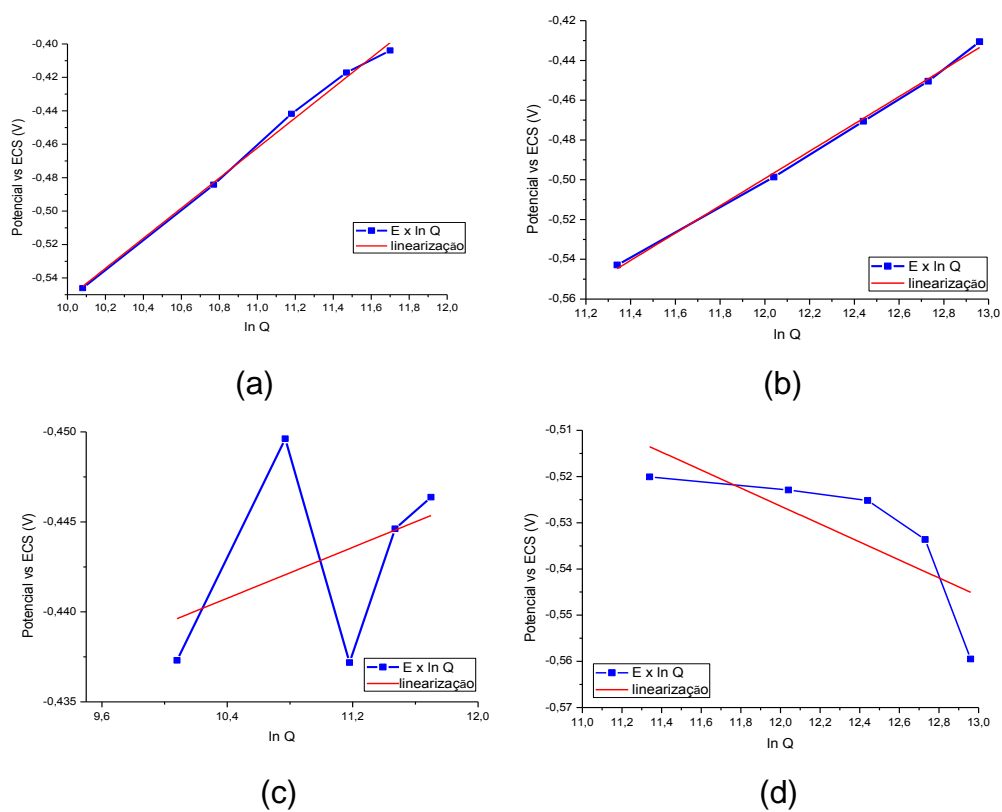


FIGURA 47 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO DO NIÓBIO APÓS 90 MIN PELO LN Q (A) 40MA/CM² SEM VOLTAMETRIA (B) 80MA/CM² SEM VOLTAMETRIA (C) 40MA/CM² COM VOLTAMETRIA (D) 80MA/CM² COM VOLTAMETRIA

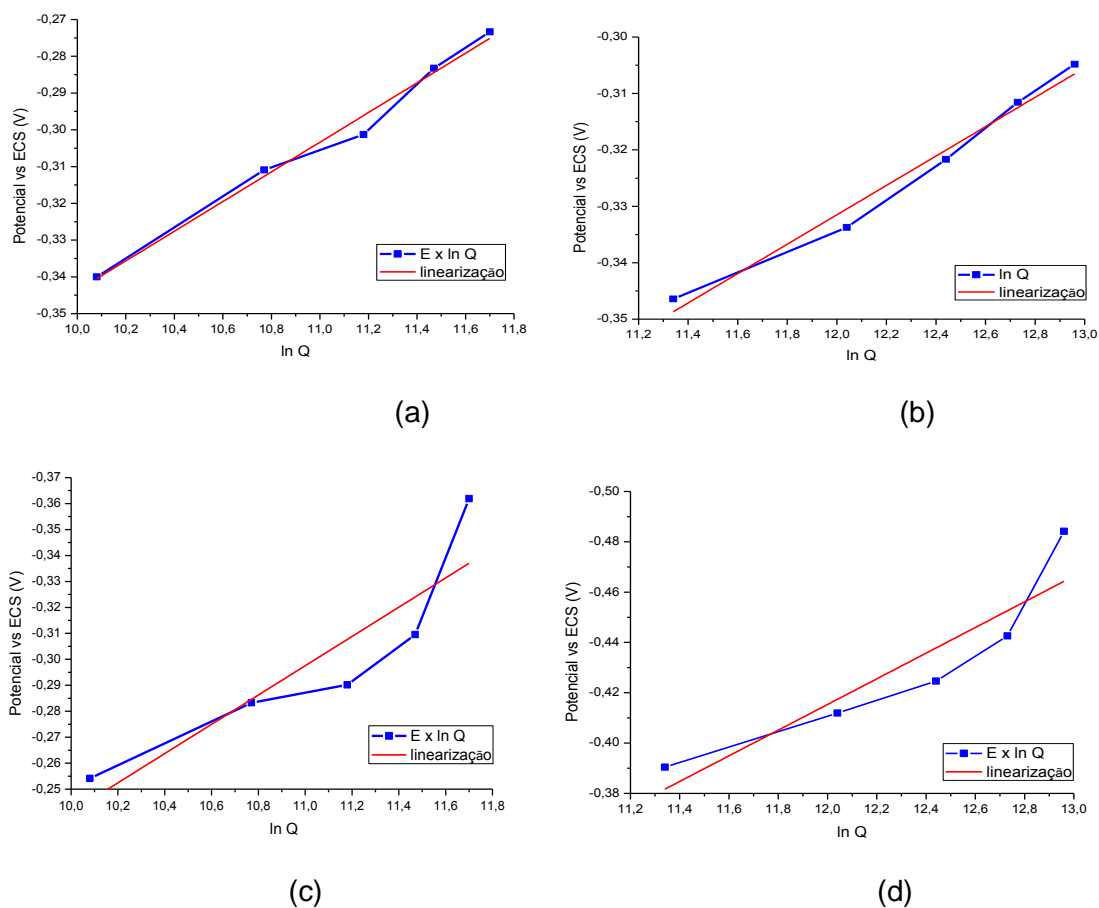


FIGURA 48 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO DO TÂNTALO APÓS 90 MIN PELO LN Q (A) 40MA/CM² SEM VOLTAMETRIA (B) 80MA/CM² SEM VOLTAMETRIA (C) 40MA/CM² COM VOLTAMETRIA (D) 80MA/CM² COM VOLTAMETRIA

5.3. CARACTERIZAÇÃO ELETRÔNICA DOS SISTEMAS ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é considerada uma importante técnica de análise para a investigação do comportamento eletroquímico de filmes passivos. Neste método, a resistência de polarização, R_p , um importante parâmetro para cálculos de taxa de corrosão, é obtido por medidas de impedância em sistemas corrosivos em uma ampla faixa de frequências. Por esta técnica é possível determinar a resistência elétrica do eletrólito (R_s), e a capacitância do sistema na interface material eletrodico/solução (C).

É importante salientar que antes da realização dos ensaios principais foram efetuadas medidas de EIS para verificação da boa linearidade, estabilidade e causalidade dos sistemas em relação à técnica. Esse procedimento proporciona uma análise mais precisa dos resultados obtidos posteriormente.

Para verificar a linearidade foram realizadas medidas de EIS com diferentes amplitudes de potenciais. Os espectros obtidos apresentaram o mesmo perfil e pontos sobrepostos, indicando que os sistemas não sofreram alterações com a perturbação imposta, mantendo sua linearidade. O segundo fator analisado foi a estabilidade dos sistemas com relação ao tempo, sendo assim foram realizados repetidos ciclos completos de medidas sobre o mesmo material. Os espectros obtidos também apresentaram o mesmo perfil e pontos sobrepostos. O último fator analisado envolveu a causalidade, e teve por finalidade indicar se os processos visualizados no sistema em estudo se encontravam representados no espectro obtido. Desta forma, para verificar se esta condição estava sendo respeitada foram realizadas medidas em diferentes intervalos de frequência. O resultado obtido na faixa espectral compreendida entre 100 mHz e 10 kHz mostrou-se o mais representativo dos processos que oferecem interesse nos sistemas em estudo.

Com isso, através da análise das resistências do óxido e da solução e das capacitâncias pode-se estudar a influência do hidrogênio nos sistemas nióbio/pentóxido de nióbio e tântalo/pentóxido de nióbio. Os experimentos de impedância foram realizados logo após cada medida de OCP, sendo que o potencial contínuo era o potencial de circuito aberto após 90 min de imersão.

5.3.1. Análise dos diagramas de Nyquist e de Bode para os sistemas estudados

A representação gráfica de Nyquist demonstra a componente imaginária da impedância ($-Z_i$) em função da componente real (Z_r) a cada intervalo de frequência selecionado. A partir destes espectros, podem-se calcular os valores de resistência de polarização (R_p) extrapolando-se o semi-círculo de regiões de altas frequências ao eixo da componente real de impedância.

A análise qualitativa realizada através dos espectros de Nyquist da interface solução/material eletrodico das quatro condições estudadas (sistemas Nb/óxido e Ta/óxido com e sem voltametrias iniciais) para os cinco ciclos de carregamento de hidrogênio com densidade de corrente de 40 mA/cm^2 e 10 min (Figura 49 e Figura 50), onde são obtidas as respostas em frequências diretamente relacionadas ao material, revelou uma tendência altamente capacitiva do sistemas avaliados.

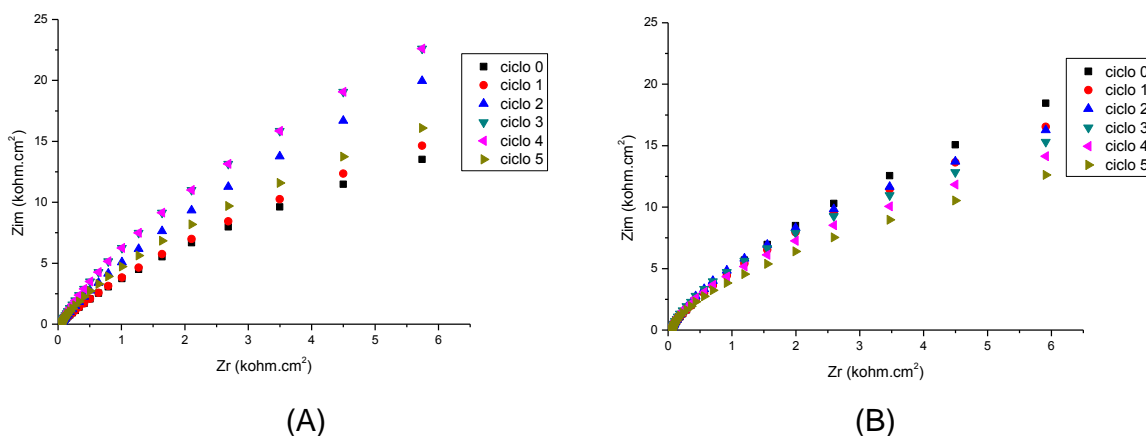


FIGURA 49 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO COM CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO COM DENSIDADE DE CORRENTE DE 40 mA/cm^2 E 10 MIN EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C . (A) SEM VOLTAMETRIA CÍCLICA INICIAL (B) COM VOLTAMETRIA CÍCLICA INICIAL

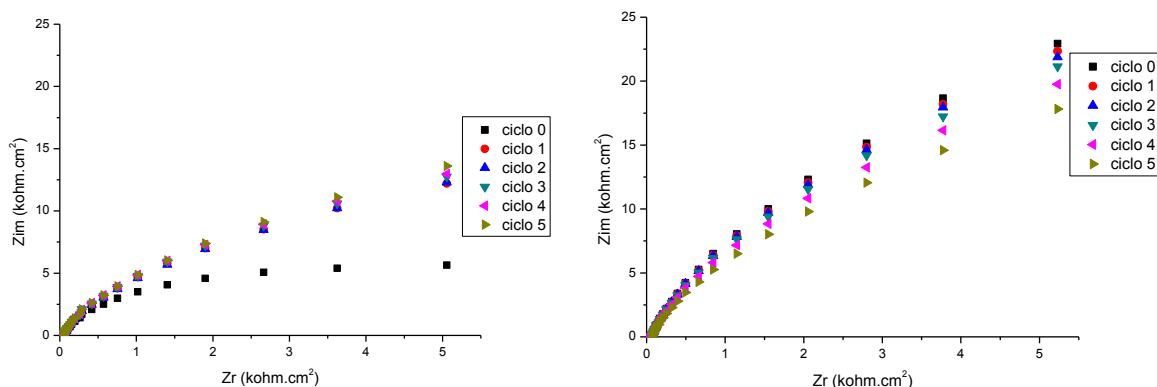


FIGURA 50 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO COM CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO COM DENSIDADE DE CORRENTE DE 40 mA/cm^2 E 10 MIN EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C . (A) SEM VOLTAMETRIA CÍCLICA INICIAL (B) COM VOLTAMETRIA CÍCLICA INICIAL

Através do diagrama de Bode foi possível estimar, pelos valores de impedância a partir de baixas frequências, o valor da soma da resistência de polarização (R_p) e da resistência da solução (R_s). O ângulo de fase e a resistência da solução (R_s) também foram estimados através dos valores de impedância, porém a partir de altas frequências. Já a capacitância do sistema foi obtida na condição de frequências intermediárias.

Os valores de capacitância foram obtidos a partir dos valores de impedância por meio da extrapolação de uma reta de declive -1 para o valor de $\omega = 1$ (ou $\log \omega = 0$), pois neste caso o valor da impedância é igual ao inverso da capacitância da dupla camada ($|Z| = 1/C_{dl}$).

Na Figura 51 e na Figura 52 estão apresentados os diagramas de Bode para o sistema Nb/óxido com e sem voltametria cíclica inicial e para o sistema Ta/óxido com e sem voltametria cíclica inicial, respectivamente para o ciclo 1 na condição de 40 mA/cm² e 10 min de carregamento de hidrogênio.

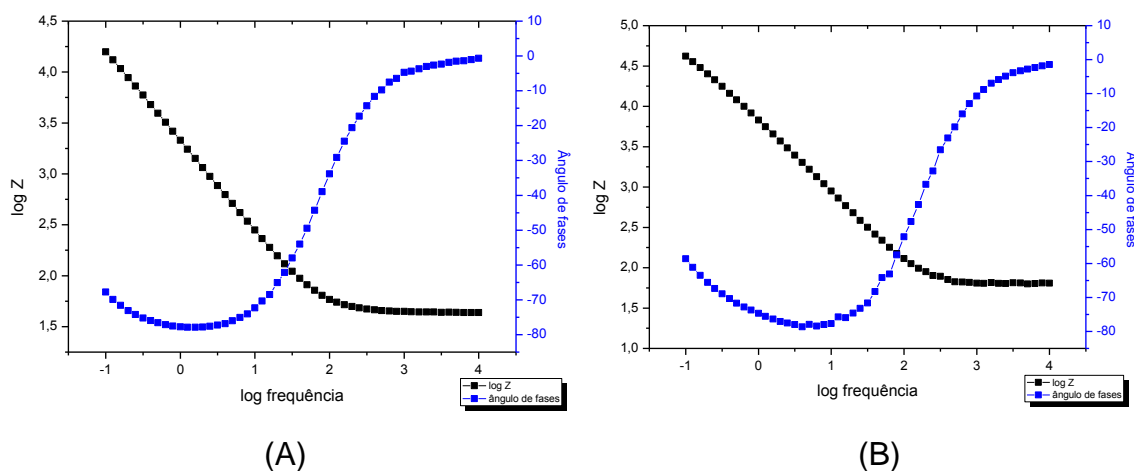


FIGURA 51 - DIAGRAMA DE BODE PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO DO PRIMEIRO CICLO DE CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO COM DENSIDADE DE CORRENTE DE 40mA/CM² E 10MIN EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C (A) SEM VOLTAMETRIA CÍCLICA INICIAL (B) COM VOLTAMETRIA CÍCLICA INICIAL

Observando as Figura 51 e na Figura 52 que representam os dados de impedância pelo diagrama de Bode para os sistemas Nb/óxido e Ta/óxido respectivamente, pode-se observar, em ambos os casos, a formação de um

patamar bem definido, em regiões de altas frequências, que extrapolado ao eixo de $\log |Z|$ fornece o valor da resistência da solução do sistema, atribuída, no presente estudo, aos processos que ocorrem na interface Nb/óxido-solução e Ta/óxido-solução.

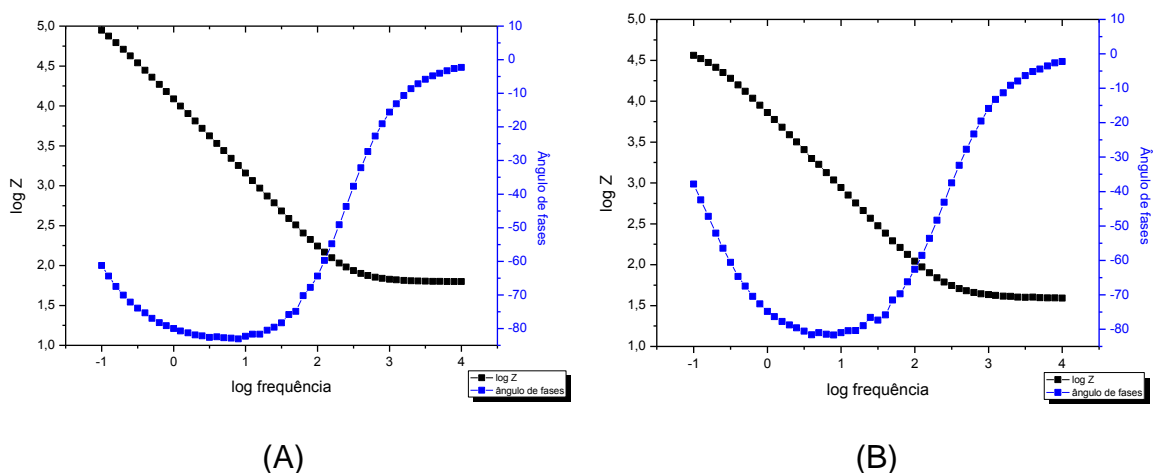


FIGURA 52 - DIAGRAMA DE BODE PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO DO PRIMEIRO CICLO DE CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO COM DENSIDADE DE CORRENTE DE 40MA/CM² E 10MIN EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C (A) SEM VOLTAMETRIA CÍCLICA INICIAL (B) COM VOLTAMETRIA CÍCLICA INICIAL

Já para regiões de baixas frequências, de onde obtém-se os valores de resistência de polarização somado aos de resistência da solução, não foi possível observar um patamar de forma tão definida como o visualizado em altas frequências, o que é característico de sistemas reais heterogêneos, ou seja processos que estão ocorrendo entre as interfaces eletródicas e a solução. Para regiões de frequências intermediárias, o que se observou foi a presença de uma reta com inclinação de -1, típica de um sistema capacitivo.

Analisando todas as condições experimentais, os valores de ângulos de fase se mantiveram numa faixa de -70° a -85° para frequências intermediárias e os valores de capacitância da ordem de 10⁻⁶ F.cm² indicam um comportamento predominantemente capacitivo dos sistemas nióbio/óxido e tântalo/óxido. Na análise da resistência da solução (R_s), foi observado que a mesma teve uma pequena variação, entre 40 e 47 Ω , durante as polarizações e também que

apresentava um valor dentro da faixa aceitável (geralmente $\leq 50 \Omega$) para que não tivesse grande influência nos resultados obtidos na EIS. Pelos valores de resistência da solução, é importante salientar que a mesma não sofreu variações significativas em decorrência às perturbações impostas aos eletrodos, o que, além de demonstrar boa estabilidade dos materiais, também permitiu assegurar que este parâmetro não influenciou na obtenção dos demais.

5.3.2. Análise da variação da resistência de polarização e da capacitância do sistema Nb/Nb₂O₅ sem e com voltametria cíclica antes dos ciclos de carregamento

Através das medidas de EIS pôde-se avaliar a variação da resistência de polarização e da capacitância da superfície do metal com o carregamento de hidrogênio. Na Figura 53 e na Figura 54 observa-se a variação de resistência de polarização e da capacitância com os ciclos de carregamento, respectivamente.

Como já observado pelos potenciais de circuito aberto, ocorreu um aumento na resistência da superfície do metal com o aumento do número de ciclos para o sistema quando não fora realizado a voltametria cíclica antes dos carregamentos de hidrogênio (Figura 53 (A)), devido possivelmente a formação de um filme protetor de óxido. Porém, devido a interação do hidrogênio com o metal faz com que este aumento não seja muito significativo, pois esta interação pode causar uma série de defeitos no sistema metal/óxido e conseqüentemente uma redução da resistência da superfície. Na Figura 53 (B) observa-se que há uma redução mais acentuada da resistência da superfície com o aumento do número de ciclos com voltametria cíclica inicial, sendo mais acentuado o efeito da interação do hidrogênio com o sistema metal/óxido. Estes resultados obtidos para a resistência da superfície corroboram com os valores de potenciais de circuito aberto descritos anteriormente.

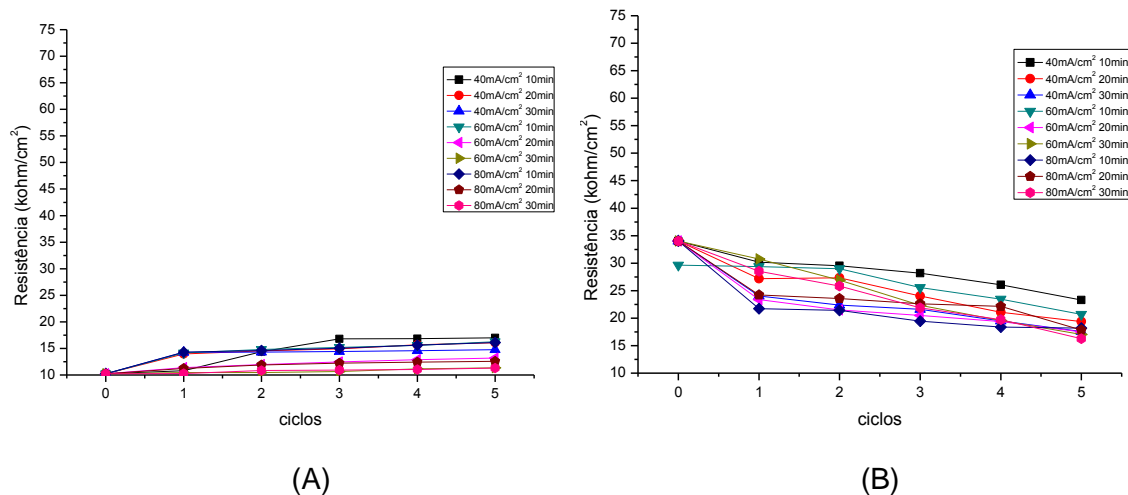


FIGURA 53 - RESULTADOS DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PARA ÓXIDO DE NÍOBIO SUPERFICIAL EM RELAÇÃO AO NÚMERO DE CICLOS DE CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M À 25°C (A) SEM VOLTAMETRIA INICIAL (B) COM VOLTAMETRIA INICIAL

Na Figura 54 (A) observa-se que a capacitância diminuir com a número de ciclos. Este comportamento indica um aumento da condutividade iônica do filme de óxido que pode ter sido causada por tensões provenientes do acúmulo de H_2 nos sítios intersticiais da estrutura do óxido formado. Este fenômeno diminui a constante dielétrica do óxido que atua como semicondutor.

Pela Figura 54 (B) observa-se que, ao contrário da Figura 54 (A) a capacitância aumenta com a número de ciclos, sendo que para as condições onde há uma geração maior de hidrogênio, este aumento é mais significativo.

Com a variação da capacitância, é possível observar que a capacidade de acumular cargas no óxido formado aumenta com o aumento da quantidade de defeitos causado pelo aumento da densidade de carregamento. Isto está evidente no maior valor da capacitância para o caso de carregamento a maiores densidades de corrente que gera maior quantidade de defeitos para ambos os sistemas avaliados (com e sem voltametria cíclica inicial). O valor de capacitância obtido neste estudo, da ordem de 10^{-6} F.cm, é tipicamente observado em semicondutores.

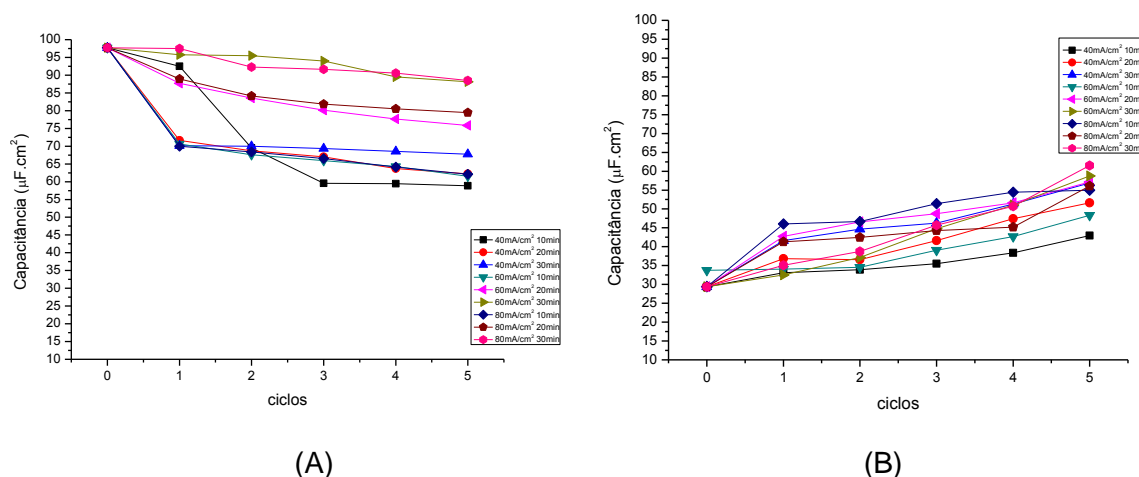


FIGURA 54 - RESULTADOS DE CAPACITÂNCIA PARA ÓXIDO DE NÍÓBIO SUPERFICIAL EM RELAÇÃO AO NÚMERO DE CICLOS DE CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M À 25°C (A) SEM VOLTAMETRIA INICIAL (B) COM VOLTAMETRIA INICIAL

5.3.3. Análise da variação da resistência de polarização e da capacitância do sistema $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ sem e com voltametria cíclica antes dos ciclos de carregamento

Na Figura 55 e na Figura 56 observa-se a variação de resistência de polarização e da capacitância com os ciclos de carregamento, respectivamente.

Como discutido e observado nos valores de potenciais de circuito aberto, ocorreu um aumento na resistência da superfície do metal com o aumento do número de ciclos para o sistema quando não fora realizado a voltametria cíclica antes dos carregamentos de hidrogênio (Figura 55 (A)), devido possivelmente a formação de um filme protetor de óxido. Porém, devido a interação do hidrogênio com o metal faz com que este aumento não seja muito significativo, pois esta interação pode causar uma série de defeitos no sistema metal/óxido e consequentemente uma redução da resistência da superfície. Na Figura 55 (B) observa-se que há uma redução mais acentuada da resistência da superfície com o aumento do número de ciclos com voltametria cíclica inicial, sendo mais acentuado o efeito da interação do hidrogênio com o sistema metal/óxido.

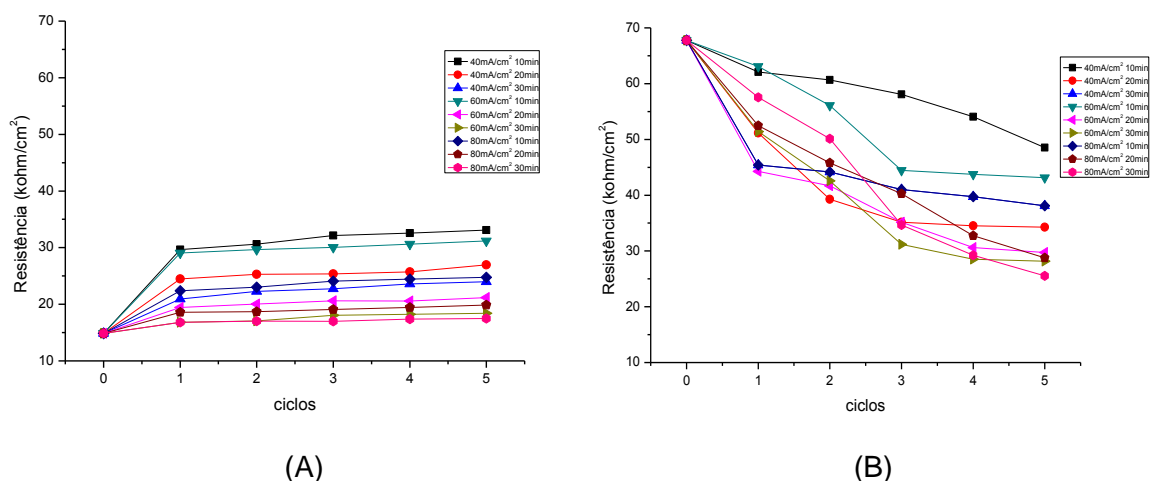


FIGURA 55 - RESULTADOS DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PARA ÓXIDO DE TÂNTALO SUPERFICIAL EM RELAÇÃO AO NÚMERO DE CICLOS DE CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M À 25°C (A) SEM VOLTAMETRIA INICIAL (B) COM VOLTAMETRIA INICIAL

Na Figura 56 (A) observa-se que a capacitância diminuir com a número de ciclos. Este comportamento indica um aumento da condutividade iônica do filme de óxido que pode ter sido causada por tensões provenientes do acúmulo de H_2 nos sítios intersticiais da estrutura do óxido formado. Este fenômeno diminui a constante dielétrica do óxido que atua como semicondutor.

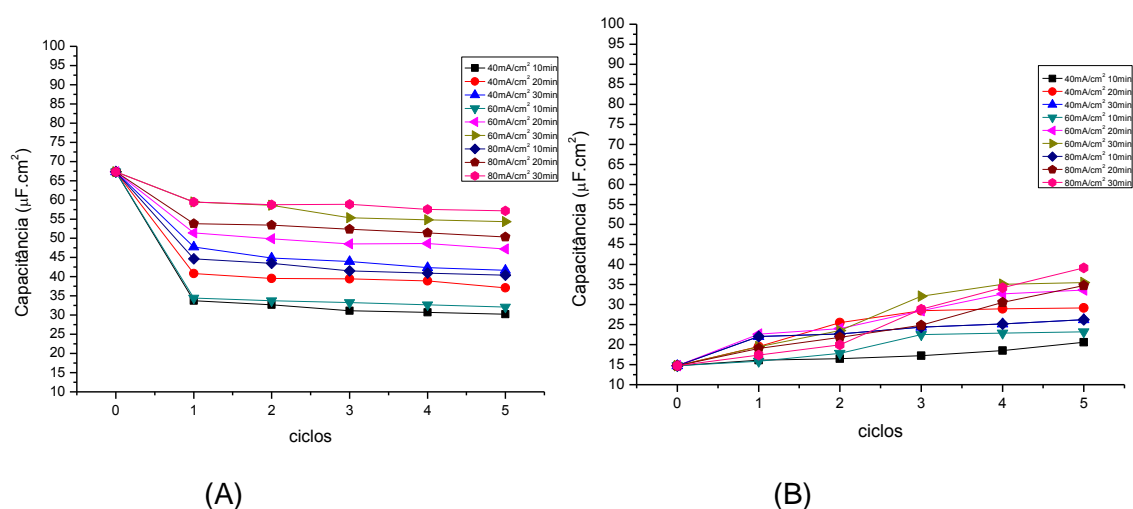


FIGURA 56 - RESULTADOS DE CAPACITÂNCIA PARA ÓXIDO DE TÂNTALO SUPERFICIAL EM RELAÇÃO AO NÚMERO DE CICLOS DE CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M À 25°C (A) SEM VOLTAMETRIA INICIAL (B) COM VOLTAMETRIA INICIAL

Pela Figura 56(B) observa-se que, ao contrário da Figura 56 (A) a capacitância aumenta com a número de ciclos, sendo que para as condições onde há uma geração maior de hidrogênio, este aumento é mais significativo.

Os valores de capacitância obtido neste estudo, da ordem de 10^{-6} F.cm, é tipicamente observado em semicondutores.

5.3.4. Comparação entre os sistemas avaliados

Verifica-se pelos dados de EIS que os sistemas nióbio/óxido e tântalo/óxido apresentam comportamentos bem semelhantes, tanto quando provoca-se a formação de óxido antes dos ciclos de carregamento através da voltametria cíclica como com a formação deste óxido ao ar, pois quando há a formação destes óxidos ao ar, ambos os sistemas têm aumento de resistência de polarização e redução da capacitância, e no caso da formação do óxido pela voltametria cíclica, este comportamento se inverte, ou seja, tendo uma redução da resistência de polarização e aumento da capacitância da superfície. Este comportamento possivelmente é devido ao óxido formado ao ar ser mais compacto que o óxido formado através da voltametria, apresentando uma quantidade menor de defeitos que o filme formado por voltametria, fazendo com que a capacidade de acumular cargas seja menor.

Porém pode-se verificar que os valores de resistência de polarização do sistema tântalo/óxido são maiores que do sistema nióbio/óxido, isso demonstra que o mesmo tem maior resistência a degradação por hidrogênio.

5.4. CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO METAL ATRAVES DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X (XPS)

A utilização de métodos eletroquímicos em conjunto com técnicas de análise de superfície é uma ferramenta para se obter informações sobre a composição, espessura e estrutura da camada de óxido superficial. Assim, neste

projeto de pesquisa foi realizada a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) a fim de se obter a composição do óxido formado sobre o nióbio e a possível incorporação de espécies na película superficial.

Como foi observado nos resultados de potencial de circuito aberto, houve uma variação do potencial em relação ao número de ciclos de carregamento. Esta variação pode estar associada com a interação do hidrogênio com o metal, com o crescimento da espessura da camada de óxido ou ainda com a variação de estequiometria do óxido. A fim de se verificar esta terceira suposição, foram realizadas análises de XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X).

Na Figura 57 é apresentado o espectro de XPS para a superfície do óxido nióbio presente após o primeiro ciclo de carregamento utilizando $40\text{mA}/\text{cm}^2$ e com 10min de duração em solução de NaOH 0,1M a 25°C . Neste espectro é possível observar a presença de sódio na superfície do metal. Segundo Robin [2004], devido aos efeitos da hidroxila, o nióbio pode se dissolver com a formação de niobatos solúveis, os quais precipitam na forma de óxidos de nióbio sódio hidratados (NaNb_xO_y).

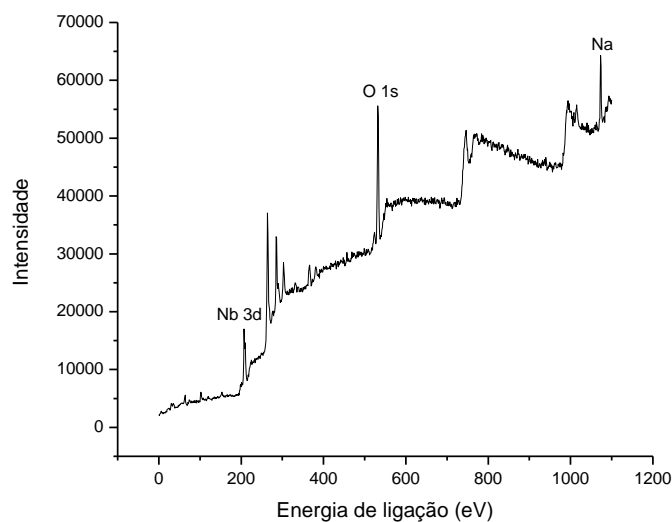


FIGURA 57 - ESPECTRO COMPLETO DE XPS PARA A SUPERFÍCIE DO ÓXIDO DE NIÓBIO PRESENTE APÓS O PRIMEIRO CICLO DE CARREGAMENTO UTILIZANDO $40\text{mA}/\text{cm}^2$ E COM 10MIN DE DURAÇÃO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M , 25°C

Na Figura 588 (a) verifica-se um espectro do nióbio da região de Nb 3d após o primeiro ciclo de carregamento de hidrogênio, com densidade de corrente de 40 mA/cm^2 com 10 min de duração. Nesta região se verifica a presença de um dubleto que consiste nos picos Nb 3d_{3/2} e Nb 3d_{5/2}. O dubleto é determinado pelo pico Nb 3d_{5/2}, entre 207-208 eV, caracterizando a presença de Nb₂O₅.

Para se observar a possível variação na forma estequiométrica do óxido de nióbio formado, foi realizada uma outra análise de XPS após o quinto ciclo de carregamento, nas mesmas condições da primeira análise, como mostrado na Figura 58 (b). Neste espectro verifica-se que não houve alteração, pois novamente observa-se a presença de Nb₂O₅ no espectro da Figura 588 (b). Não há, portanto, variação de forma estequiométrica do óxido formado.

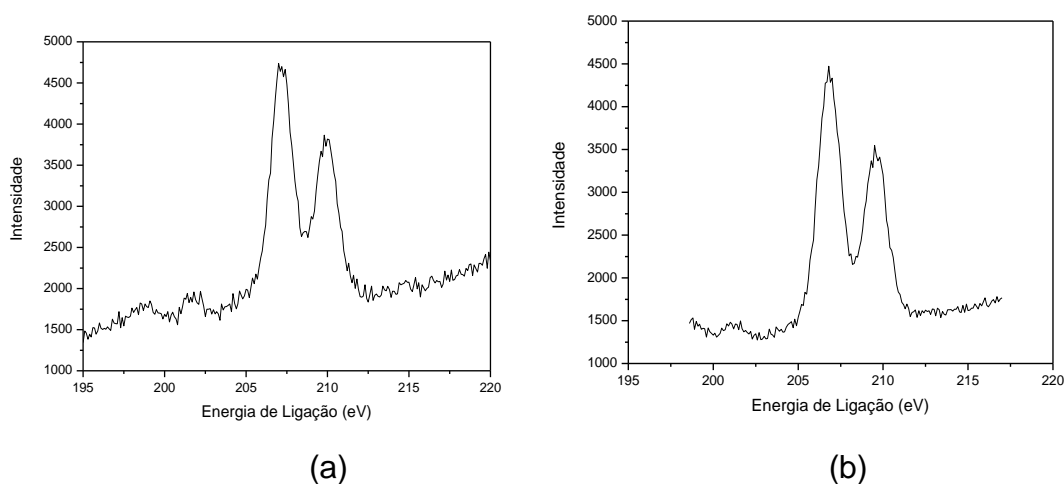


FIGURA 58 - ANÁLISE DE XPS PARA A SUPERFÍCIE DO ÓXIDO DE NIÓBIO SOB CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO DE 40 mA/cm^2 E 10 MIN DE DURAÇÃO, 0,1M NaOH, 25°C (A) CICLO 1; (B) CICLO 5

Conclui-se, portanto, que a variação de potencial do sistema Nb/Nb₂O₅ observado com a variação do número de ciclos de carregamento de hidrogênio não é devido ao efeito de mudança de estequiometria do óxido formado sobre o metal.

Na Figura 599 é apresentado o espectro de XPS para a superfície do óxido tântalo presente após o primeiro ciclo de carregamento utilizando 40 mA/cm^2 e com 10 min de duração em solução de NaOH 0,1M a 25°C , no qual verificam-se os picos relacionados ao Ta 4f e ao O 1s.

Na Figura 60 (a) verifica-se um espectro da região de Ta 4f após o primeiro ciclo de carregamento de hidrogênio, com densidade de corrente de 60mA/cm^2 com 20 min de duração. Nesta região se verifica a presença de um dubleto que consiste nos picos Ta 4f_{7/2} e Ta 4f_{5/2}. O dubleto é determinado pelo pico Ta 4f_{7/2}, entre 29-30 eV, caracterizando a presença de Ta₂O₅.

Para observar a possível variação na forma estequiométrica do óxido formado, foi realizada uma outra análise de XPS após o quinto ciclo de carregamento, nas mesmas condições da primeira análise, como mostrado na FIGURA 60 (b). Neste espectro verifica-se que não houve alteração, pois novamente observa-se a presença de Ta₂O₅ no espectro da Figura 60 (b). Não há, portanto, variação de forma estequiométrica do óxido formado, como verificado anteriormente através do Diagrama de Pourbaix.

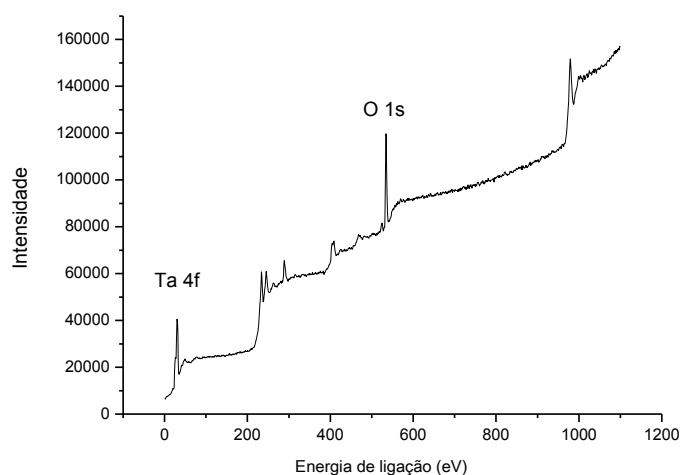


FIGURA 59 - ESPECTRO COMPLETO DE XPS PARA A SUPERFÍCIE DO ÓXIDO DE TÂNTALO PRESENTE APÓS O PRIMEIRO CICLO DE CARREGAMENTO UTILIZANDO 40mA/cm^2 E COM 10MIN DE DURAÇÃO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, 25°C

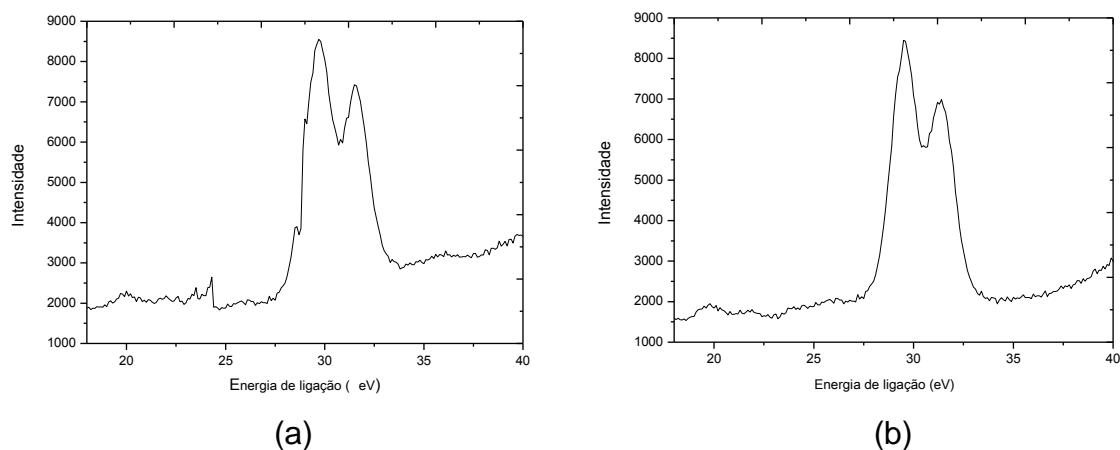


FIGURA 60 - ANÁLISE DE XPS PARA A SUPERFÍCIE DO ÓXIDO DE TÂNTALO SOB CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO DE 40MA/CM² E 10MIN DE DURAÇÃO, 0,1M NaOH, 25°C (A) CICLO 1; (B) CICLO 5

Conclui-se, portanto, que a variação de potencial do sistema Ta/Ta₂O₅ observado com a variação do número de ciclos de carregamento de hidrogênio não é devido ao efeito de mudança de estequiometria do óxido formado sobre o metal.

CAPÍTULO 6

- CONCLUSÕES -

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível observar a influência do hidrogênio no comportamento eletroquímico dos sistemas nióbio/pentóxido de nióbio ($\text{Nb}/\text{Nb}_2\text{O}_5$) e tântalo/pentóxido de tântalo ($\text{Nb}/\text{Nb}_2\text{O}_5$) quando submetidos a carregamentos de hidrogênio em solução de hidróxido de sódio (NaOH) alcançando assim o objetivo principal deste trabalho de pesquisa.

Por voltametrias cíclicas verificou-se o comportamento do nióbio e do tântalo como metais válvula, pois os mesmos tem a capacidade de formar óxidos muito estáveis espontaneamente de difícil dissolução.

Foi observado que com o aumento da quantidade de ciclos de carregamento de hidrogênio, independente da densidade de corrente catódica aplicada e do tempo de carregamento, para os sistemas nióbio/pentóxido de nióbio ($\text{Nb}/\text{Nb}_2\text{O}_5$) e tântalo/pentóxido de tântalo ($\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5$) sem a voltametria inicial o potencial de circuito aberto se deslocava para valores mais positivos.

Já para os sistemas com óxidos formados por voltametrias iniciais, com o aumento da quantidade de ciclos de carregamento de hidrogênio, independente da densidade de corrente catódica aplicada e do tempo de carregamento, o potencial de circuito aberto se deslocava para valores mais negativos, mostrando uma maior influência do hidrogênio nos sistemas metal/óxido, sendo que o sistema tântalo/pentóxido de tântalo ($\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5$) apresentou resistência maior a degradação por hidrogênio.

Analisando os potenciais de circuito aberto com o \ln da concentração, verificou-se a linearidade dos sistemas contendo o metal sem o crescimento do óxido anódico, confirmando a teoria descrita por Yayama *et al.* [1986], já para os sistemas com óxidos formados anódicamente foi verificado que a teoria não atende.

Pelas análises de espectroscopia de impedância eletroquímica observou-se o comportamento capacitivo dos óxidos superficiais nos dos sistemas

avaliados, sendo que com o aumento do número de ciclos ocorria uma queda no valor da capacitância indicando um aumento na condutividade iônica do filme de óxido que pode ter sido causada por tensões geradas pelo H_2 nos sítios intersticiais da estrutura da óxido para os sistemas nióbio/pentóxido de nióbio (Nb/Nb_2O_5) e tântalo/pentóxido de tântalo (Ta/Ta_2O_5) quando estes óxidos eram formados ao ar.

Já para as condições de carregamento com o óxido formado por voltametria cíclica, para ambos os sistemas, este comportamento se invertia, havendo um aumento da capacitância e uma redução da resistência de polarização do óxido superficial.

Na espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), verificou-se que a estequiometria do óxido superficial não se altera com a presença do hidrogênio, sendo que o óxido presente no nióbio e no tântalo é o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e pentóxido de tântalo (Ta_2O_5), respectivamente.

Os resultados indicam a viabilidade da utilização do sistema nióbio/pentóxido de nióbio e tântalo/pentóxido de tântalo como sensores eletroquímicos de detecção de hidrogênio, já que os mesmos apresentam alterações eletroquímicas relacionadas à permeação de hidrogênio. Sendo que o sensor construído de tântalo poderá apresentar um melhor comportamento que o sensor de nióbio, pois tanto o sistema tântalo como o sistema tântalo/óxido apresentaram comportamentos melhores que os sistemas de nióbio e nióbio/óxido.

Este sensor proposto poderá superar as limitações demonstradas pelos outros sensores, com maior sensibilidade, menor tempo de resposta e ainda de mais fácil construção.

CAPÍTULO 7

- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS -

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o grau de degradação dos materiais sensores com a permeação de hidrogênio para que possa prever a vida útil destes sensores de monitoramento.
- Avaliar como a espessura dos óxidos formados influenciam na permeação de hidrogênio.
- Avaliar a permeabilidade e solubilidade do hidrogênio nos sistemas
- Realizar a geração de hidrogênio com densidades de corrente mais baixas, para verificar o limite de sensibilidade do sistema.
- Definir a concentração crítica de detecção dos sensores estudados.

CAPÍTULO 8

- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-ANEZI, M. A.; FRANKEL, G. S.; AGRAWAL, A. K. Investigation of the susceptibility of conventional ASTM A516-70 pressure vessel steel to HIC and SOHIC in H₂S-containing DGA solutions. **Corrosion**, v. 55, 1101. 1999.
- AL-KARAFI, F. M.; BADAWY, W. A. Phosphoric acid passivated niobium and tantalum EIS – comparative study. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 16, p. 2623-2626, 1995
- ANDRADE, M. L. A.; CUNHA, L. M. S.; SILVA, M. C. Tântalo: A Relevância da Produção Brasileira. **Mineração e Metalurgia – BNDES**, n. 4, Agosto, 2002.
- APPLEBY, A.J. Corrosion in low and high temperature fuel cells – An overview, **Corrosion**, v. 43, n. 7, p. 398-408. 1987.
- ARSOVA, I.; PRUSI, A.; GRCEV, T.; ARSOV, L. Electrochemical characterization of the films formed on niobium surfaces in H₂SO₄ solutions. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 71, n. 2, p. 177-187, 2006
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications**. Singapore: John Wiley & Sons, 1980.
- BIAGGIO, S. R.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R. C. Electrochemical Characterization of thin passive films on Nb electrodes in H₃PO₄ solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 8, n. 6, p.: 615-620, 1997.
- BRASS, A.M.; CHANFREAU, A. Accelerated diffusion of hydrogen along grain boundaries in nickel. **Acta mater.** v.44, n.9, p 3823-3831, 1996.
- BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Livraria Almedina, 1996.
- BRONDEL, D.; EDWARDS, R.; HAYMAN, A.; HILL, D.; MEHTA, S.; SEMERAD, T. Corrosion in the Oil Industry. **Schlumberger**, 2007 disponível em www.slb.com/media/services/resources/oilfieldreview/ors94/0494/p04_18.pdf
- BROWN G.K. Hydrogen probes – Do they work?, In. Conference of corrosion monitoring and inspection in the oil, **Petrochemical Process Industries**

- 1984, London, UK, p. 67-74. 1984.
- CARTER, T. J.; CORNISH, L. A. Hydrogen in metals. **Engineering Fracture Analysis**. N. 8, p. 113-121, 2001.
- CAVIGLIASSO, G. E.; ESPLANDIU, M. J.; MACAGNO, V. A. Influence of the electrolyte on the electrical properties of tantalum and niobium oxide films: an EIS comparative study. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 28, n. 11. p. 1213-1219, 1998
- CHAVEZ Jr, L. A. G.; JÓIA, C. J. B. M.; MATTOS, O. R. Técnicas Eletroquímicas e respectivos parâmetros que viabilizem a monitoração da integridade de equipamentos utilizados no refino de petróleo. **6ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos – COTEQ**. Salvador, 2002.
- CHENG, Y. F. Analysis of electrochemical hydrogen permeation through X-65 pipeline steel and its implications on pipeline stress corrosion cracking. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.32, n. 9, p. 1269-1276, 2007
- CONWAY, B. E.; JERKIEWICZ, G. Relation of energies H and Pt coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the 'volcano curve' for cathodic H₂ evolution kinetics. **Electrochimica Acta**. V. 45, p. 4075–4083, 2000.
- CORREA, L.A. Process for metering hydrogen permeated in a metallurgical structure, and apparatus thereof, Patent, **File#CRI 005 United States Patent Office and International Application PCT/BR 00/00131**. Processo de Medição de Hidrogênio Permeado em Estrutura Metalúrgica e Aparelho Correspondente, **INPI PI9905430-2 (Instituto Nacional de Propriedade Industrial) de 01/02/99**. 1999.
- CORRTEC. **Levantamento e avaliação da utilização de sondas de hidrogênio em plantas de processo**. REPLAN/DEPIN/DIEQ/NUTEQ. 1991. 1º Relatório parcial.
- COTTERILL. P. The hydrogen embrittlement of metals. **Progress in Materials Science**. v. 9, n. 4, p. 205-250, 1961.
- D' ALKANE, C.V.; SOUZA, L. M. M., NART, F. C. The anodic behavior of niobium – I. The state of the art. **Corrosion Science**, v. 34, n.1, p. 109-111, 1993.
- DANIELSON, M. J. Use of the Devanathan-Stachurski cell to measure hydrogen

- permeation in aluminium alloys. **Corrosion Science**, v. 44, n.4, p. 829-840, 2002.
- DEVANATHAN, M.A.V. e STACHURSKI, Z. A technique for the evaluation of hydrogen embrittlement characteristics of electroplating baths, **J. Electrochemical Soc.**, v. 110, n. 8, p. 886-890. 1963.
- ELBOUJDANI, M.; SASTRI, V. S.; RENIE, R. W. Field Measurement of Hydrogen in Sour Gas Pipelines. **Corrosion engineering**. v.50, n.8, p. 636-640, 1994.
- EG&G Princeton Applied Research. **Basic of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)**, AC-1
- FUKATSU, N.; KURITA, N.; YAJIMA, T.; KOIDE, K. e OHASHI, T. Proton conductors of oxide and their application to research into metal-hydrogen systems, **J. Alloys and Compounds**, v. 231, p. 706-712. 1995.
- GARCIA, L. A. C. J.; JÓIA, C. J. B. M.; CARDOSO, E. M.; MATTOS, O. R. Electrochemical methods in corrosion on petroleum industry: laboratory and field results. **Electrochemical Acta**, n. 46, p. 3879-3886, 2001.
- GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Dois, 2003
- GIBALA, R.; KUMNICH, A. J. Hydrogen trapping in iron and steels. **Hydrogen embrittlement and Stress corrosion cracking**. Edited by R. Gibala and R. F. Hehemann. p 61-76. Ohio, 1984.
- GOMES, M. A. B., ONOFRE, S., JUANTO, S, BULHÕES L. O. S. Anodization of niobium in sulphuric acid media. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 11. p. 1023-1026, 1991
- GRAHAM, R. A.; SUTHERLIN, R.C. Niobium and niobium alloys in corrosive applications. **Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração**, 2006 disponível em http://www.cbmm.com.br/portug/sources/techlib/science techno/f_science.htm.
- GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L.M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J. **Instrumental methods in electrochemical**. England: John Wiley & Sons, 1985.
- GUEDES, F. M. F. **Aplicação de técnicas foto-eletroquímicas e eletroquímicas ao estudo do processo de permeação de hidrogênio em**

- um aço ASTM A516 GR60 em meios contendo H₂S.** Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Programa de Pós Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.
- HANDBOOK of X Ray Photoelectrons Spectroscopy. **Physical Eletronics, Inc.** Minnesota, USA, 1992
- HARLE, B.A. e BEAVERS, J.A.. Technical note: Low-pH stress corrosion crack propagation in API X65 line pipe steel. **Corrosion engineering.**, v. 49, n. 10, p. 861-863. 1993.
- HAY, M. G. Sour Gas Linepipes – The Needs for Hydrogen-Induced Cracking Resistence. **39th Annual Technical Meeting of the Petroleum Society of CIM**, Calgary, Canada, 12-16 de junho, 1988.
- HIRTH, J. P. Theories of Hydrogen induced cracking of steels. **Hydrogen embrittlement and Stress corrosion cracking**. Edited by R. Gibala and R. F. Hehemann. p 29-39. Ohio, 1984.
- IZARIO FILHO, H. J. **Determinação de Co, Cu, Fe, Mn e Mo em tântalo com alta pureza usando espectrometria por absorção atômica em forno de grafite.** Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 106p, 1999.
- JERKIEWICZ, G. Hydrogen sorption at/in electrodes. **Progress in Surface Science**. V. 57, n. 2, p. 137-186, 1998.
- JOHNSON, H. H. Keynote lecture: Overview on Hydrogen degradation phenomena. **Hydrogen embrittlement and Stress corrosion cracking**. Edited by R. Gibala and R. F. Hehemann. p 3-27. Ohio, 1984.
- JÚNIOR, R. F. P. **Nióbio**. DNPM – Sumário Mineral 2012. Disponível em https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=5481 , extraído em 03-01-2013.
- KE, K.; ZHANG, X. Y.; DU, Y. L. A new electrochemical sensor for monitoring mobile atomic hydrogen in metals. **Corrosion science**. v. 57, n. 4, p. 353-359, 2001.
- KERMANI, M. B. Hydrogen cracking and its mitigation in the Petroleum Industry. **Hydrogen transport & cracking in metals**. Edited by Alan Turnbull.

- Proceedings of a Conference held at The National Physical Laboratory Teddington, UK, 1994.
- KHARAFI, F. M.; BADAWY, W. A. Phosphoric acid passivated niobium and tantalum EIS-comparative study. **Electrochemical Acta**. V. 40, n. 16, p.2623-2626, 1995.
- KOMIYA, K.; SHINZATO, Y.; YUKAWA, H.; MORINAGA, M.; YASUDA, I. Measurement of hydrogen permeability of pure Nb and its alloys by electrochemical method. **Journal of Alloys and Compounds**. Japão Vol. 404-406, p. 257-260, 2005.
- KOT, R. Hydrogen Attack, Detection, Assessment and Evaluation, **10th Asia-Pacific Conference on Non-Destructive Testing**, 17-21 September 2001, Brisbane, Paper 1154, formato htm, disponível em <http://www.ndt.net/article/apcndt01/papers/1154/1154.htm>. 2001.
- HITZ, C.; LASIA, A. Determination of the kinetics of the hydrogen evolution reaction by the galvanostatic step technique. **Journal of Electroanalytical Chemical**, v 532, n 1-2, p 133-140, 2002.
- LISBOA, M. B. **A influência de modificações superficiais no aço 1045 formadoras de compostos de Fe-Sn quanto à permeação de hidrogênio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.
- LOUTHAN, J. R., M. R.; CASKEY, G. R.; DONORAN, J. A.; RAWL, D. E. Hydrogen Embrittlement of Metals. **Mater. Science Eng.** v. 10, p. 357-368, 1972.
- MARINO, C. E. B. **Estudos eletroquímicos sobre os materiais biocompatíveis Ti e Ti6Al4V**. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Federal São Carlos, São Carlos, SP, 2001.
- MERRICK, R.D. Refinery experiences with cracking in wet H₂S environments. **Materials Performance**, v. 27, n. 1, p. 30-36. 1988.
- MERRICK, R.D. An overview of hydrogen damage to steels at low temperatures. **Materials Performance and Design**, v. 28, n. 2, p. 53-55. 1989.
- MORRIS. D.R. e WAN, L.A. A solid state potentiometric sensor for monitoring

- hydrogen in commercial pipeline steel. **Corrosion engineering**. v. 51, n. 4, p. 301-311. 1995.
- NACE INTERNATIONAL. **Review of published literature on wet H₂S cracking of steels through 1989**, Houston, TX: dec. 1994.
- NACE. Monitoring internal corrosion in oil and gas production operations with hydrogen probes, **Materials Performance**, v. 23, n. 6, p. 49-56. 1984.
- NASCENTE, P. A. A. Ciência de Superfícies: Conceitos Básicos e Técnicas Experimentais. Universidade Federal de São Carlos, SP.
- NISHIMURA, R., TOBA, K. e YAMAKAWA, K. The development of a ceramic sensor for the prediction of hydrogen attack, **Corrosion Science**, v. 38, n. 4, p. 611-621. 1996.
- ORIANI, R. A. Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels. **Berichte Der Bunsen Gesellschaft**. v. 76, n. 8, p. 848-857, 1972.
- PARVATHAVARTHINI, N; SAROJA, S.; DAYAL, R. K. Influence of microstructure on the hydrogen permeability 9%Cr – 1%Mo ferritic steel. **Journal of Nuclear Materials**. n. 264, p. 35-47, 1999.
- PONTE, H. A.; MAUL, A. M. e ALVARENGA, E. A., 2000. Análise por técnica eletroquímica da porosidade de revestimentos obtidos por processo de fosfatização sobre aço galvanizado. **Congresso Brasileiro de Corrosão – XX CONBRASCOR & II SEDEMAT** (20 : 2000 : Fortaleza). Anais. Fortaleza : ABRACO. 2000. 1 CD-Rom.
- PONTES, E. P. **Tântalo**. DNPM – Sumário Mineral 2012. Disponível em https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=5491 , extraído em 03-01-2013.
- POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution**. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974.
- RAMÍREZ, E.; GGONZÁLES-RODRIGUEZ, J. G.; TORRES-ISLAS, A.; SERNA, S.; CAMPILLO, B.; DOMINGUEZ-PATÍÑO, G.; JUÁREZ-ISLAS, J. A. Effect of microstructure on the sulphide stress cracking susceptibility of a high strength pipeline steel. **Corrosion Science**. v. 50, p. 3534-3541, 2008
- ROBIN, A. Corrosion Behavior of Niobium, Tantalum and their Alloys in Boiling Sulfuric Acid Solutions. **Int. J. Refractory Metals & Hard Materials**. V.15, n.

5-6, p. 317-323, 1997.

ROBIN, A. Corrosion behavior of tantalum in sodium hydroxide solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33 n.1. p. 37-42, 2003

ROBIN, A. Comparative study of Nb, Nb-10W and Nb-16Ta-12W corrosion behavior in sodium hydroxide solutions. **Electrochimica Acta**, v.49, n.12, p. 1915-1923, 2004

ROBIN, A. Corrosion behavior of niobium in sodium hydroxide solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, n. 6. p. 623-629, 2004

ROBIN, A. Effect of temperature and concentration on electrochemical corrosion behavior of Nb-20Ta alloy in sodium hydroxide solutions. **Corrosion Engineering, Science and Technology**. V. 40, n. 1, p. 51-56, 2005.

ROBINSON, M.J. e HUDSON, D.R.J. Measurement of hydrogen concentrations in BS 4360 grade 50D carbon-manganese steel using an electrochemical probe. **British Corrosion Journal**, v. 25, n. 4, p. 279-28X. 1990.

SILVA, P.R. Estudo da influência de propriedades dos filmes de polissulfeto de ferro no comportamento eletroquímico do aço em unidades de craqueamento catalítico de petróleo, **Programa de Recursos Humanos da ANP para o setor de petróleo e gás (PRH-24)**, Curitiba. pp. 28. 2000.

SILVA, P.R. **Estudo de aplicação de técnica eletroquímica para monitoramento da corrosão em unidades de craqueamento catalítico fluido**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 193p, 2002.

SMIRNOV, L.I.; PRONCHENCKO, D.A. Chemical potential and phase diagrams of hydrogen in palladium. **International journal of hydrogen energy**. n. 27, p. 825-828, 2002.

STRONG, R. C.; MAJESTIC, V. K. e WILHELM, S. M. Basic steps lead to successful FCC corrosion control. **Oil & Gas Journal**, v. 89, n. 39, p. 81-84. 1991.

SUARDI, K.; HAMZAH, E.; OURDJINI, A.; VENKATESH, V. C. Effect of heat treatment on the diffusion coefficient of hydrogen absorption in gamma-titanium aluminide. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 185, p. 106-

112, 2007.

TAHA, A.; SOFRONIS, P. A micromechanics approach to the study of hydrogen transport and embrittlement. **Engineering Fracture Mechanics**, n. 68, p. 803-837, 2001.

THOMASON, W.H. Corrosion monitoring with hydrogen probes in the oilfield, **Materials Performance**, v. 23, n. 5, p. 24-29. 1984.

TROIANO, A. R. The Role of Hydrogen and Other Interstitials in Mechanical Behaviour of Metals. **Trans. AIME**. v. 52, p. 54-80, 1960.

TROMPETTE, J. L.; MESSOT, L. Chronoamperometric study of the passive behaviour of tantalum in hostile media during water addition. **Corrosion Science**. V.57, p. 174-181, 2012.

VELASCO, J. A. C. **Interação do hidrogênio com filmes passivos na célula eletroquímica de permeação**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia Metalúrgica e de Materiais) . Programa de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ. 100p., 2007.

VENTIN, F. F.; GOMES, J. A. C. P. Estudo comparativo de soluções empregadas como oxidantes em ensaios de permeação de hidrogênio pela técnica de Devanathan. **6º COTEQ – Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, 22º CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão**. Anais. Salvador, 2002.

WANG, J. **Analytical Electrochemical**. Singapore: John Wiley & Sons, 2001.

WARREN, D. Hydrogen effects on steel, **Materials Performance**, v. 26, n. 1, p. 38-48. 1987.

WILHEIM, S.M. e ABAYARATHNA, D. Inhibition of hydrogen absorption by steels in wet hydrogen sulfide refinery environments. **Corrosion**, v. 50, n. 2, p. 152-159. 1994.

WOLYNEC, J. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo. Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

WOODTLI, J.; KIESELBACH, R. Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. **Engineering Fracture Mechanics**, n. 7, p. 427-450, 2000.

YAMAKAWA, K.; TSUBAKINO, H. e YOSHIKAWA. A new electrochemical

- hydrogen probe, **In. Corrosion monitoring in industrial plants using nondestructive testing and electrochemical methods**, ASTM STP 908, p. 221-236. 1986.
- YAMAKAWA, K.; TSUBAKINO, H. e YOSHIZAWA. Electrochemical monitoring hydrogen in steel exposed in corrosive environment, **In. Conference: Critical issues reducing the corrosion of steels**, Nikko, Japan, 1986.
- YANG, Q.M., CIUREANU, M., RYAN, D.H. e STRÖM-OLSEN, J.O. A discussion on the equilibrium potential exchange current of hydride electrodes, **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 12, pp. 1921-1925. 1995.
- YANG, D. U. e NOWICK, A.S. Galvanic cell measurements on a fast proton conducting complex perovskite electrolyte, **Solid State Ionics**, v. 91, p. 85-91. 1996.
- YÉPES, O.; BÁEZ, V. e VERA, J.R. A new concept for hydrogen permeation monitoring, **Corrosion 99**, paper n. 228, NACE INTERNATIONAL. 1999.
- YÉPES, O.; e VERA, J.R. **Apparatus and method for monitoring hydrogen permeation**, Patent pending USNN 09/119.008.
- ZIELINSKI, A. Hydrogen-assisted degradation of some non-ferrous metals and alloys. **Journal of Materials Processing Technology**. N. 109, p. 206-214, 2001.

-ANEXOS -

Anexo A – Curvas dos potenciais de circuito aberto após cada ciclo de carregamento de hidrogênio para o Sistema nióbio/óxido sem voltametria cíclica inicial

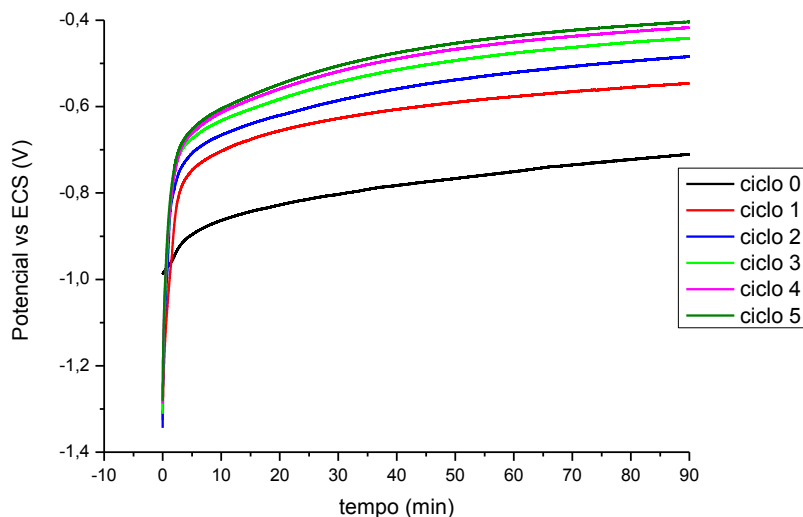


FIGURA 61 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM², SEM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--) CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5

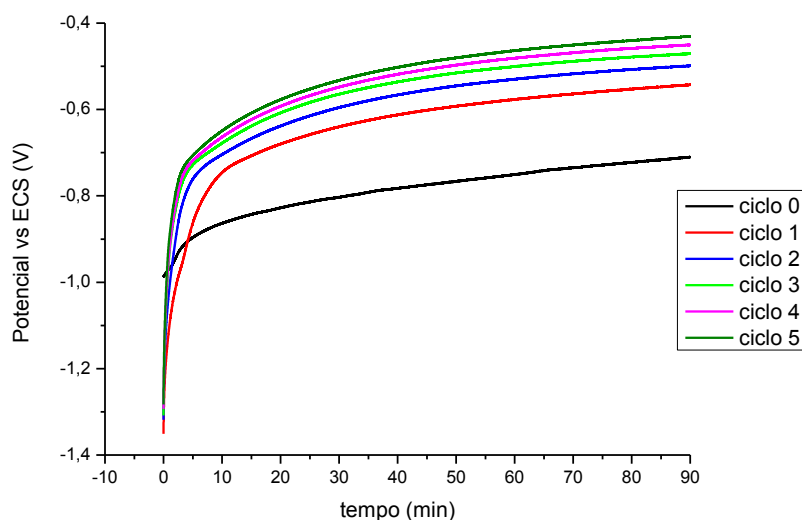


FIGURA 62 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 20 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM², SEM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--) CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5

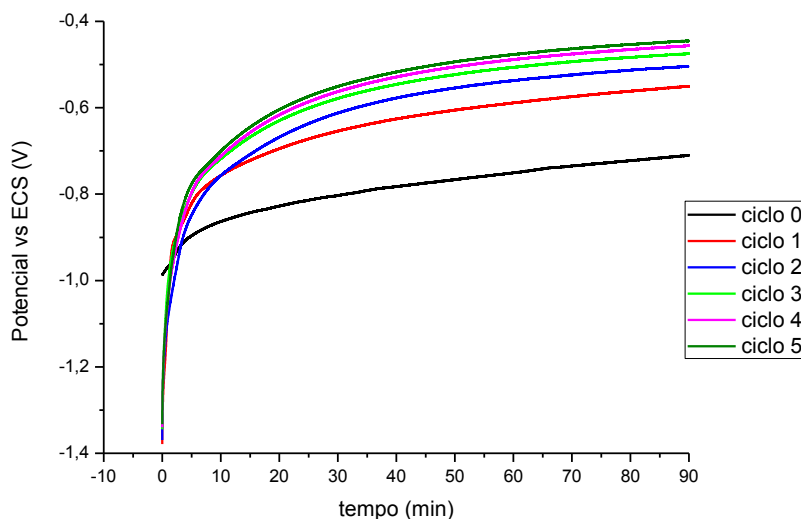


FIGURA 63 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 30 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM², SEM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (-) CICLO 1 (-) CICLO 2 (-) CICLO 3 (-) CICLO 4 (-) CICLO 5

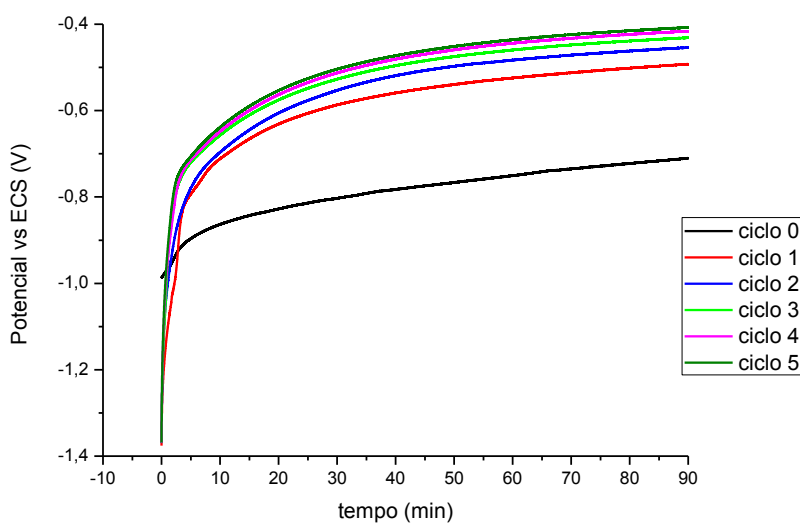


FIGURA 64 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA SEM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM², COM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (-) CICLO 1 (-) CICLO 2 (-) CICLO 3 (-) CICLO 4 (-) CICLO 5

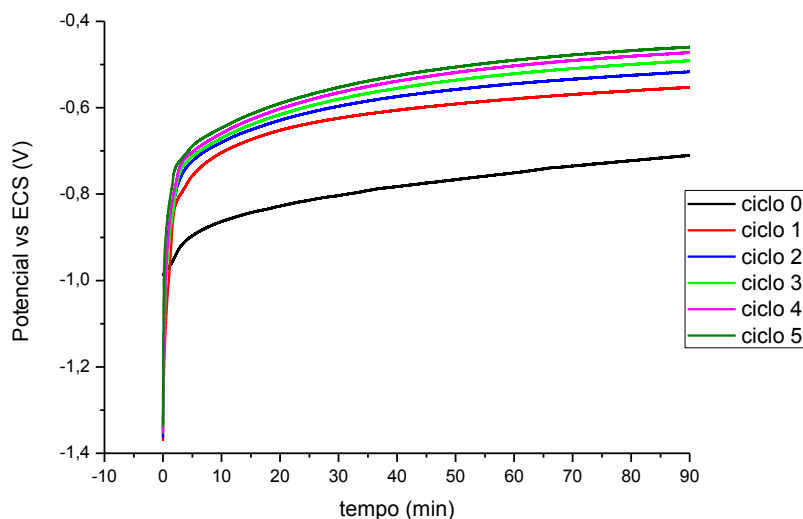


FIGURA 65 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA SEM DURAÇÃO DE 20 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE $60\text{mA}/\text{cm}^2$, COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (-) CICLO 1 (-) CICLO 2 (-) CICLO 3 (-) CICLO 4 (-) CICLO 5

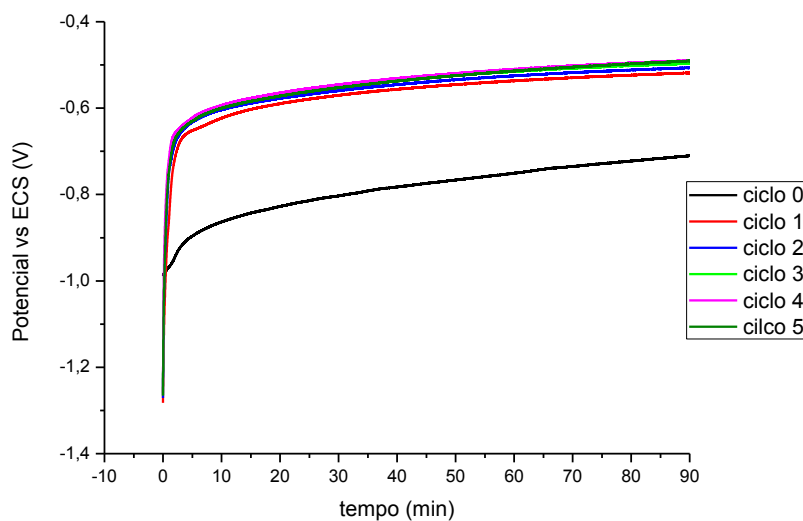


FIGURA 66 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA SEM DURAÇÃO DE 30 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE $60\text{mA}/\text{cm}^2$, COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (-) CICLO 1 (-) CICLO 2 (-) CICLO 3 (-) CICLO 4 (-) CICLO 5

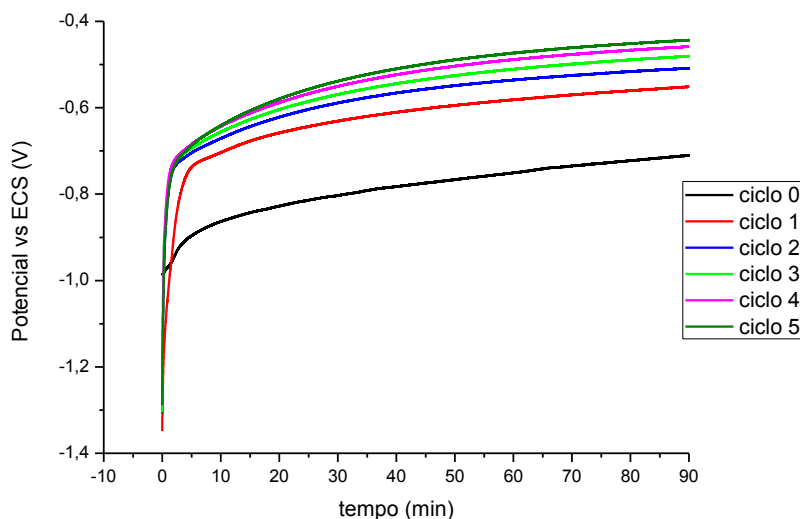


FIGURA 67 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA SEM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE $80\text{mA}/\text{cm}^2$, COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (-) CICLO 1 (-) CICLO 2 (-) CICLO 3 (-) CICLO 4 (-) CICLO 5

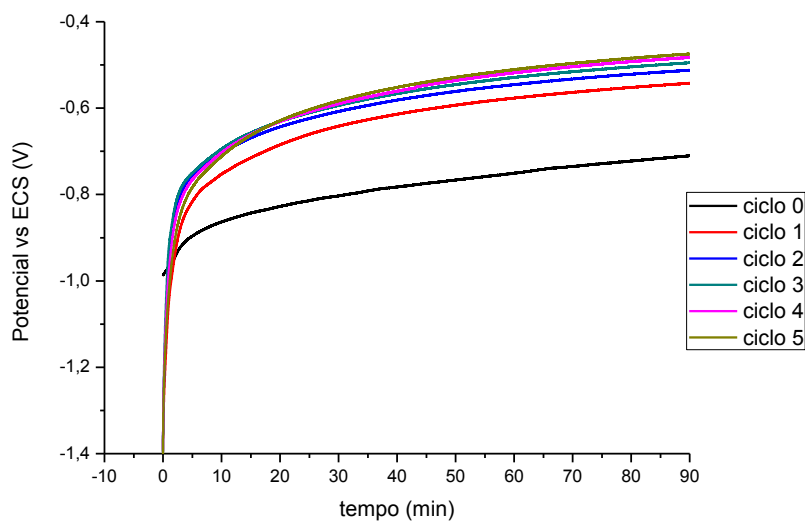


FIGURA 68 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA SEM DURAÇÃO DE 20 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE $80\text{mA}/\text{cm}^2$, COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (-) CICLO 1 (-) CICLO 2 (-) CICLO 3 (-) CICLO 4 (-) CICLO 5

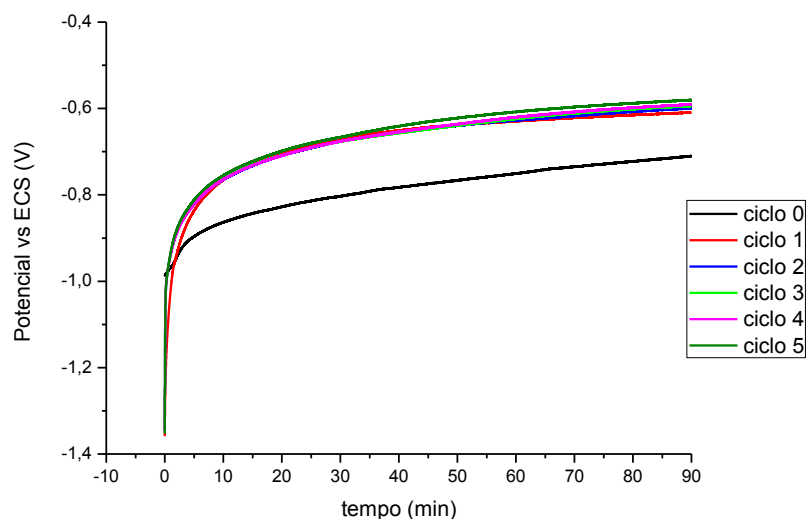


FIGURA 69 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA SEM DURAÇÃO DE 30 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM², COM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (-) CICLO 1 (-) CICLO 2 (-) CICLO 3 (-) CICLO 4 (-) CICLO 5

Anexo B – Curvas dos potenciais de circuito aberto após cada ciclo de carregamento de hidrogênio para o Sistema nióbio/óxido com voltametria cíclica inicial

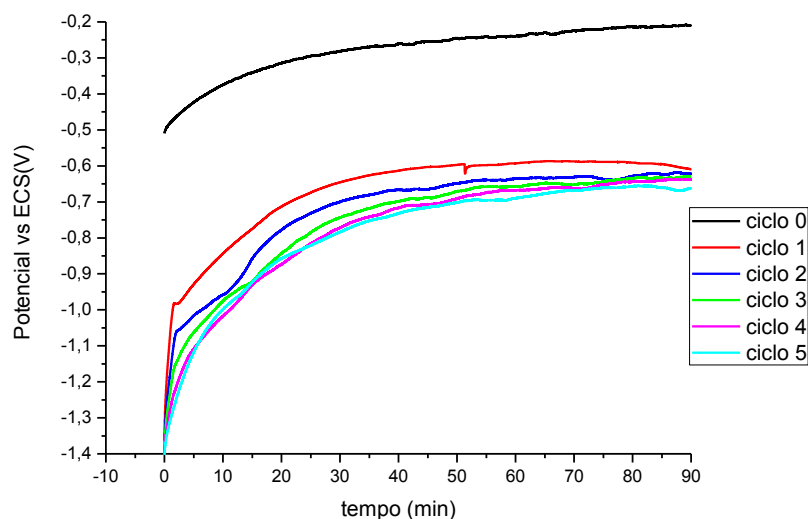


FIGURA 70 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM², COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--) CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5

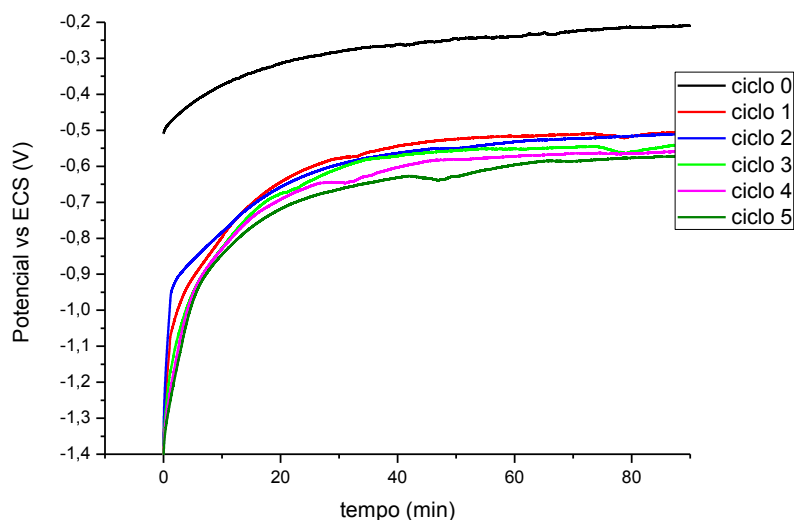


FIGURA 71 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 20 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM², COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE

CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (-) CICLO 1 (-) CICLO 2 (-) CICLO 3 (-) CICLO 4 (-) CICLO 5

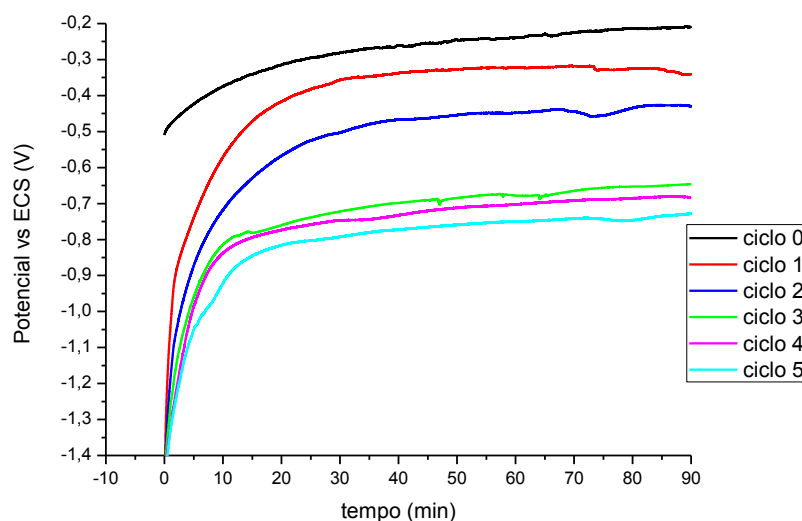


FIGURA 72 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 30 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM², COM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (-) CICLO 1 (-) CICLO 2 (-) CICLO 3 (-) CICLO 4 (-) CICLO 5

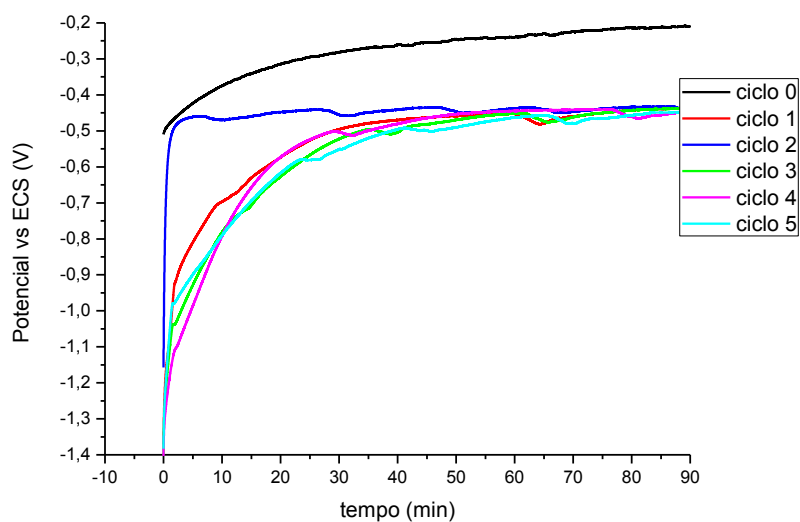


FIGURA 73 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM², COM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (-) CICLO 1 (-) CICLO 2 (-) CICLO 3 (-) CICLO 4 (-) CICLO 5

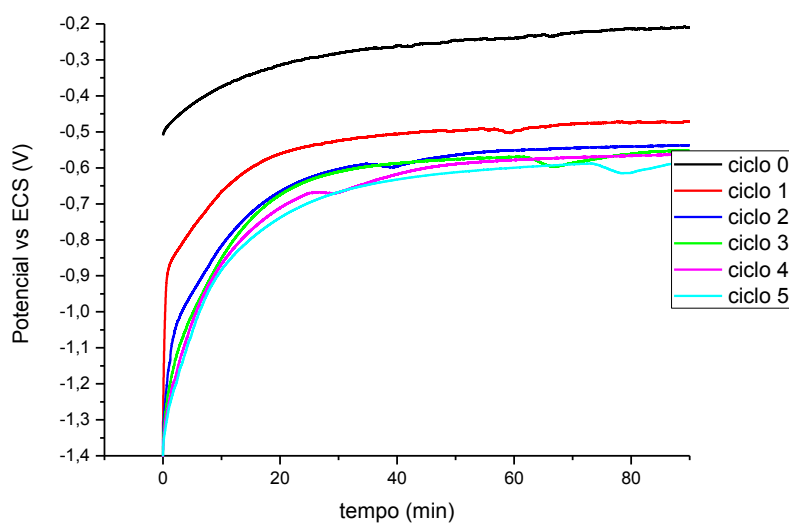


FIGURA 74 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 30 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM², COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5

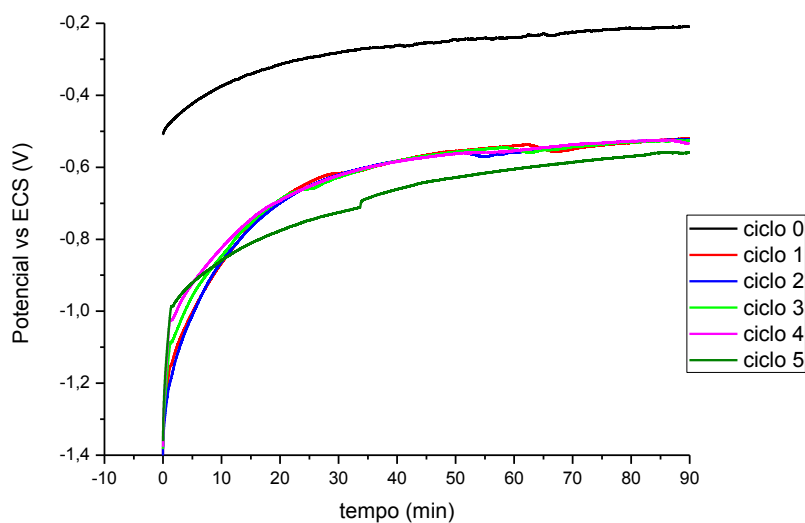


FIGURA 75 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM², COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5

Anexo C – Curvas dos potenciais de circuito aberto após cada ciclo de carregamento de hidrogênio para o Sistema tântalo/óxido sem voltametria cíclica inicial

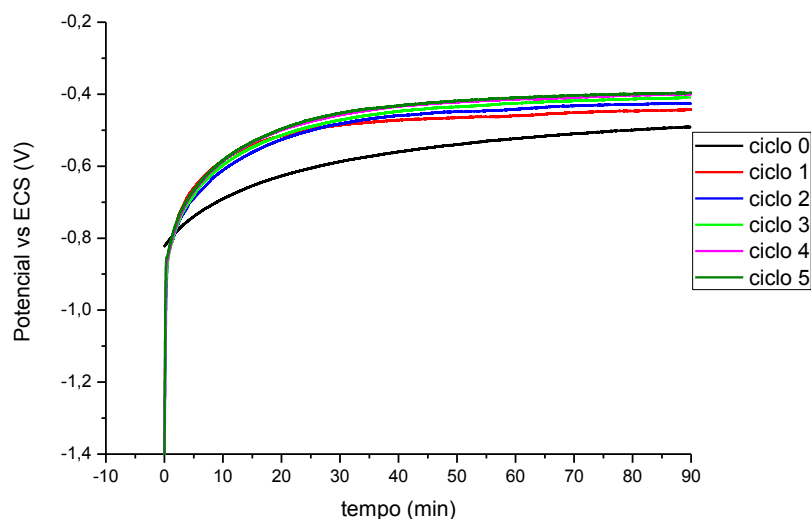


FIGURA 76 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM², SEM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--) CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5

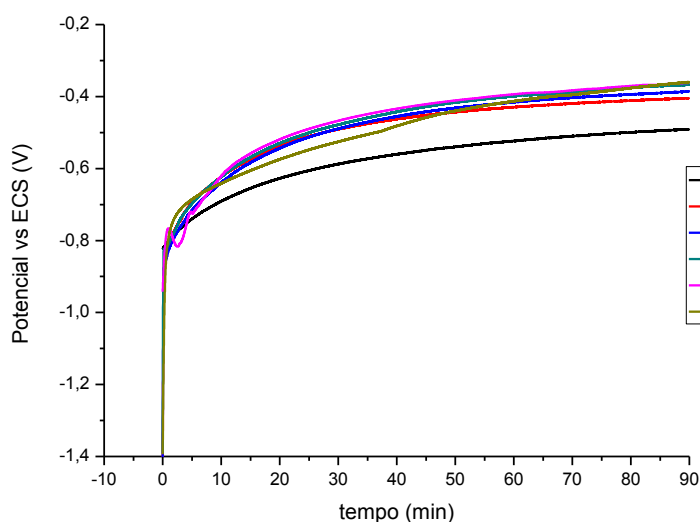


FIGURA 77 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 20 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM², SEM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE

CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (- -) CICLO 1 (- -) CICLO 2 (- -) CICLO 3 (- -) CICLO 4 (- -) CICLO 5

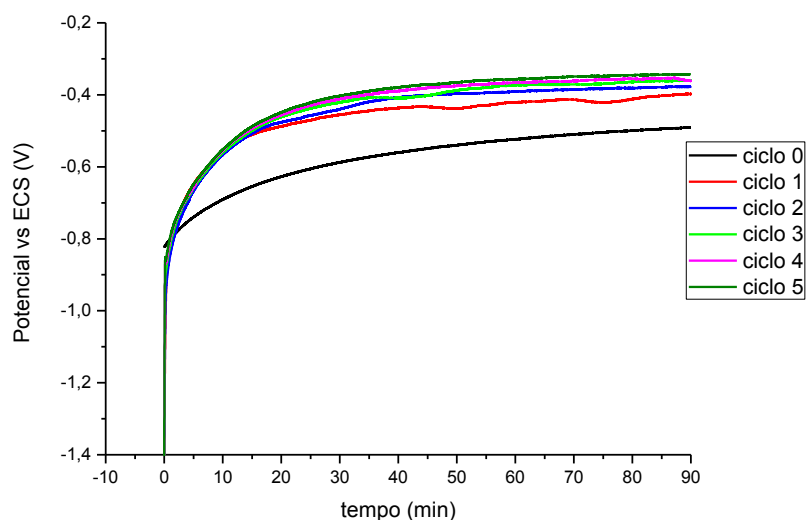


FIGURA 78 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 30 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM², SEM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (- -) CICLO 1 (- -) CICLO 2 (- -) CICLO 3 (- -) CICLO 4 (- -) CICLO 5

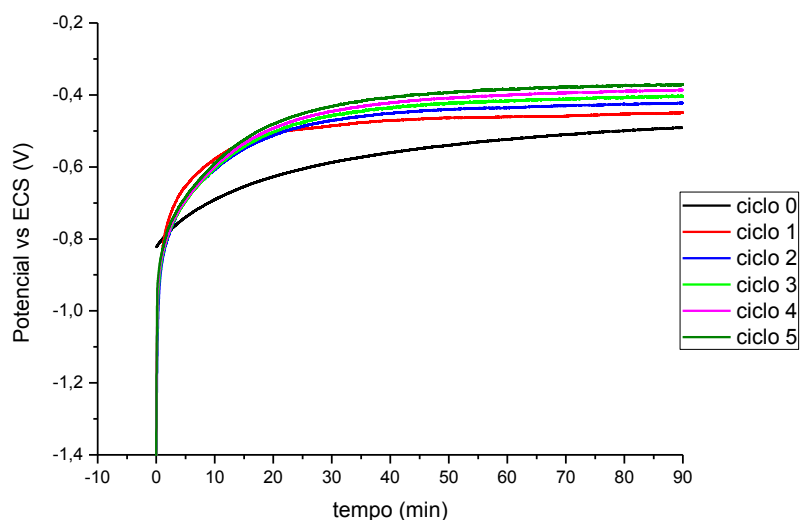


FIGURA 79 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM², SEM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (- -) CICLO 1 (- -) CICLO 2 (- -) CICLO 3 (- -) CICLO 4 (- -) CICLO 5

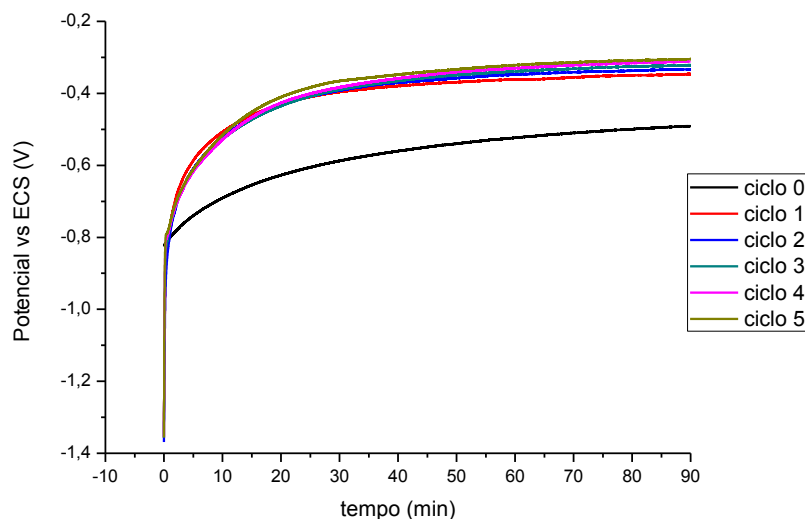


FIGURA 80 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 20 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE $60\text{mA}/\text{cm}^2$, SEM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (-) CICLO 1 (-) CICLO 2 (-) CICLO 3 (-) CICLO 4 (-) CICLO 5

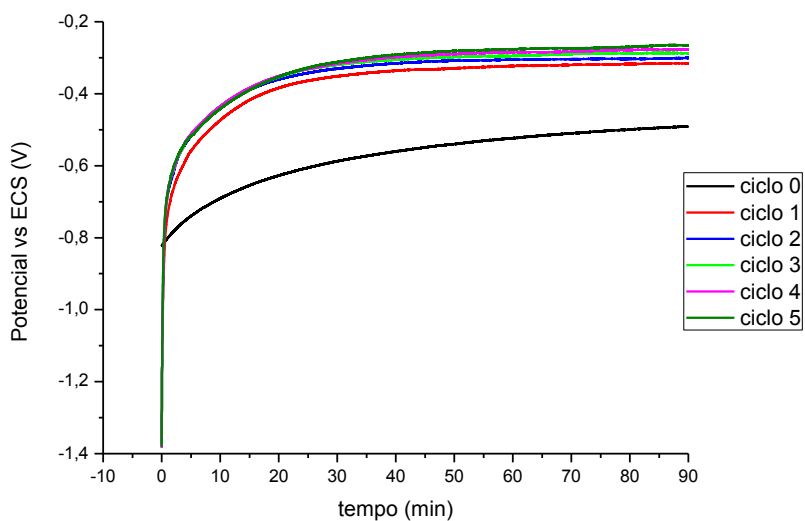


FIGURA 81 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 30 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE $60\text{mA}/\text{cm}^2$, SEM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (-) CICLO 1 (-) CICLO 2 (-) CICLO 3 (-) CICLO 4 (-) CICLO 5

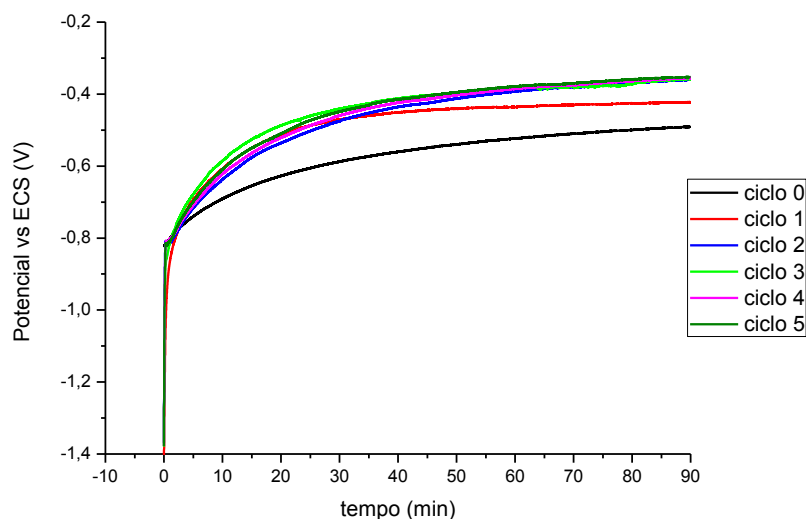


FIGURA 82 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM², SEM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (- -) CICLO 1 (- -) CICLO 2 (- -) CICLO 3 (- -) CICLO 4 (- -) CICLO 5

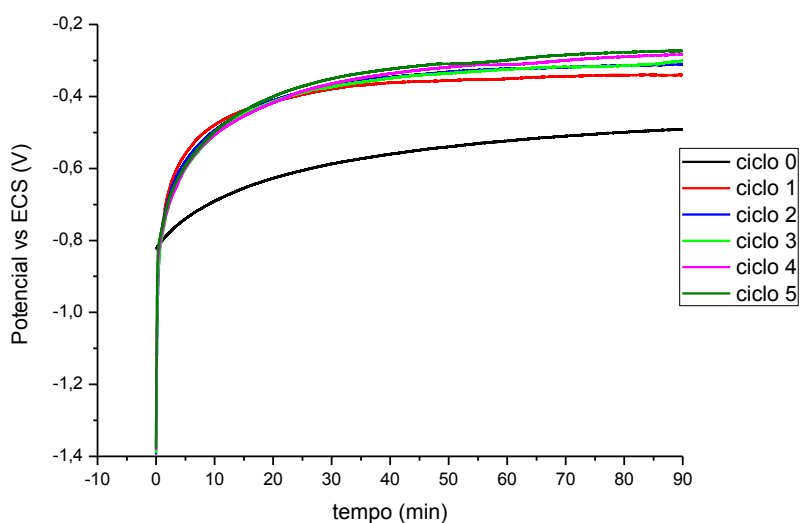


FIGURA 83 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 20 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM², SEM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (- -) CICLO 1 (- -) CICLO 2 (- -) CICLO 3 (- -) CICLO 4 (- -) CICLO 5

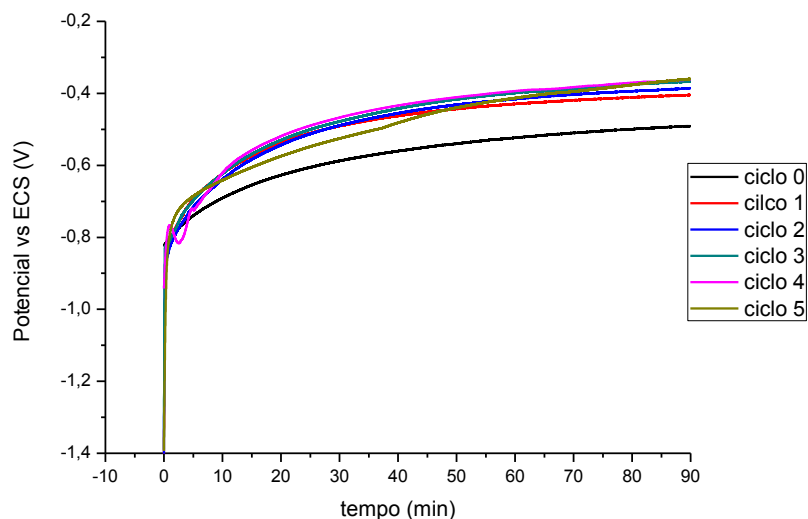


FIGURA 84 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 30 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM², SEM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (-) CICLO 1 (-) CICLO 2 (-) CICLO 3 (-) CICLO 4 (-) CICLO 5

Anexo D – Curvas dos potenciais de circuito aberto após cada ciclo de carregamento de hidrogênio para o Sistema tântalo/óxido com voltametria cíclica inicial

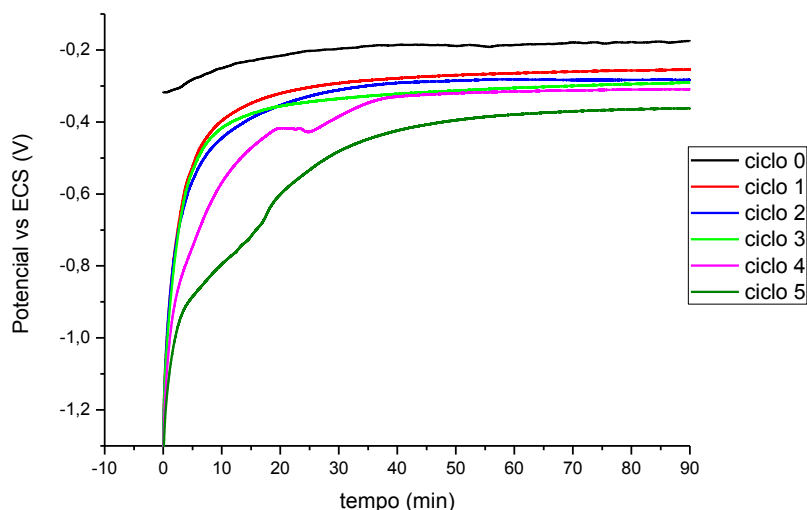


FIGURA 85 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE $40\text{mA}/\text{cm}^2$, COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (-) CICLO 1 (-) CICLO 2 (-) CICLO 3 (-) CICLO 4 (-) CICLO 5

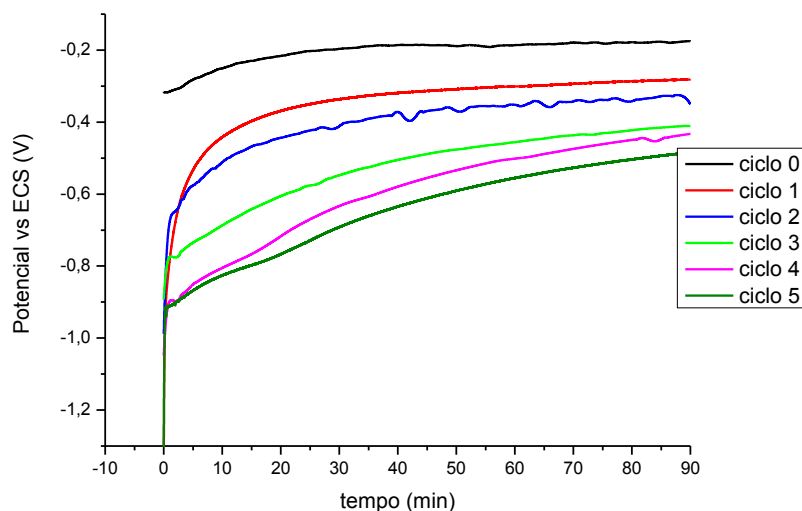


FIGURA 86- POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 20 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE $40\text{mA}/\text{cm}^2$, COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (-) CICLO 1 (-) CICLO 2 (-) CICLO 3 (-) CICLO 4 (-) CICLO 5

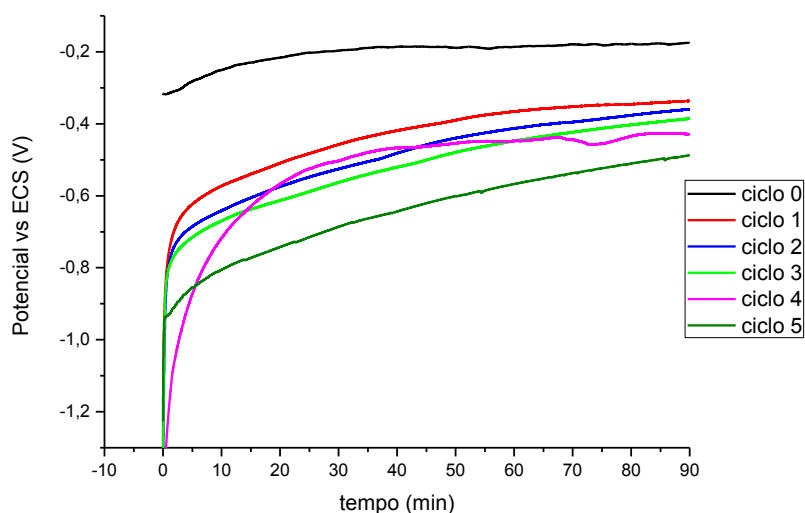


FIGURA 87 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 30 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM², COM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (-) CICLO 1 (-) CICLO 2 (-) CICLO 3 (-) CICLO 4 (-) CICLO 5

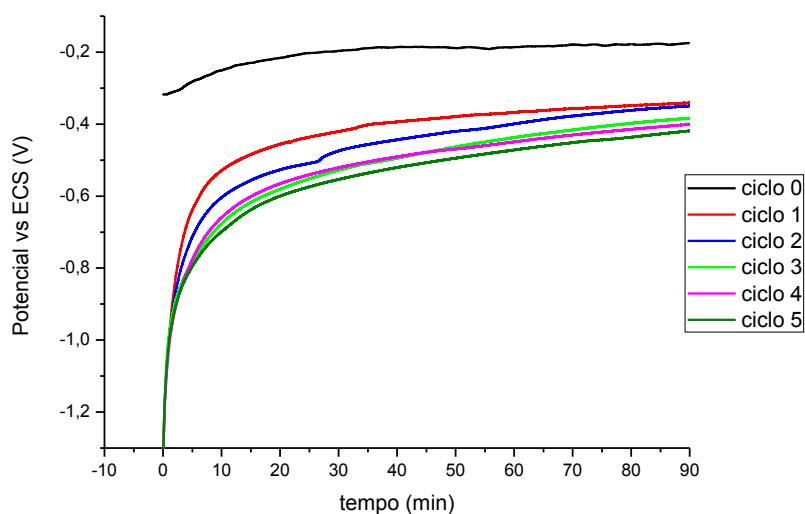


FIGURA 88 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM², COM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (-) CICLO 1 (-) CICLO 2 (-) CICLO 3 (-) CICLO 4 (-) CICLO 5

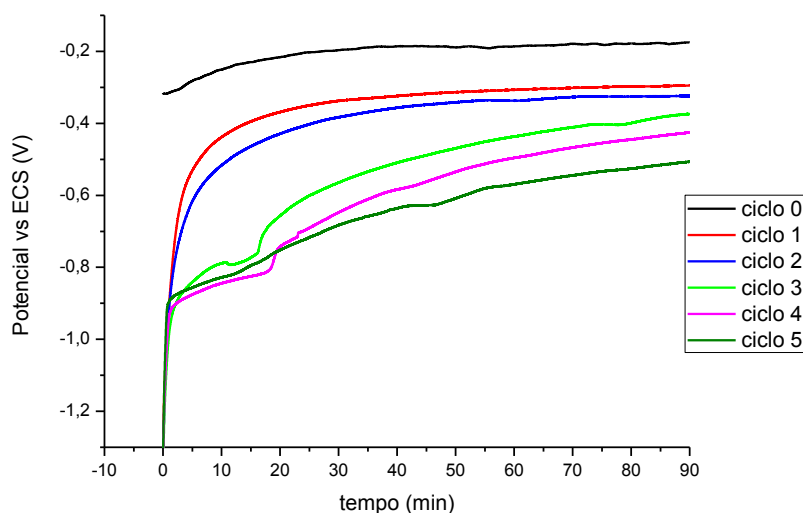


FIGURA 89 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 20 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE $60\text{mA}/\text{cm}^2$, COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--) CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5

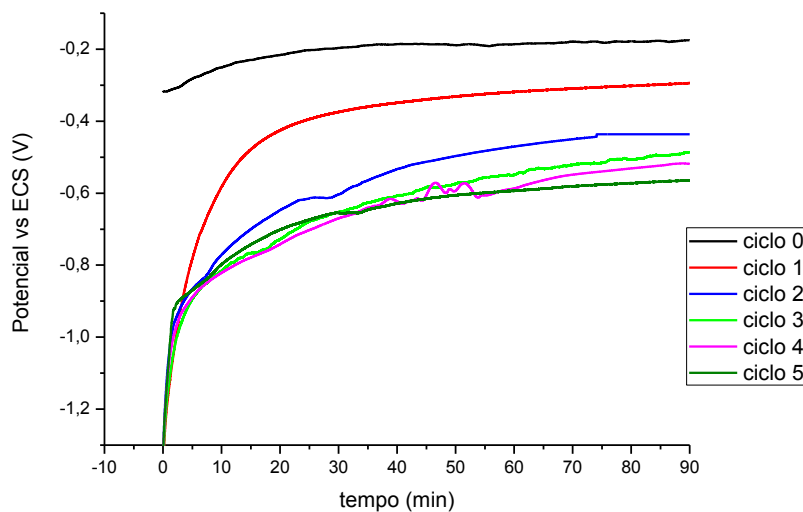


FIGURA 90 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 30 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE $60\text{mA}/\text{cm}^2$, COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--) CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5

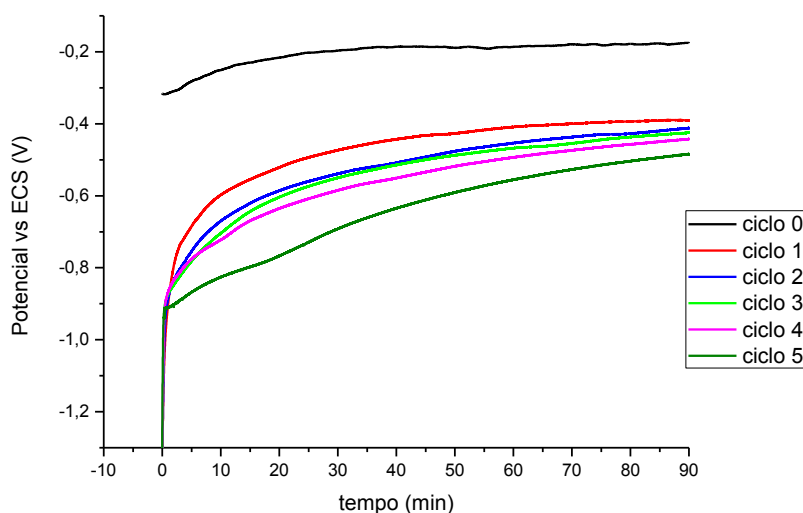


FIGURA 91- POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM², COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5

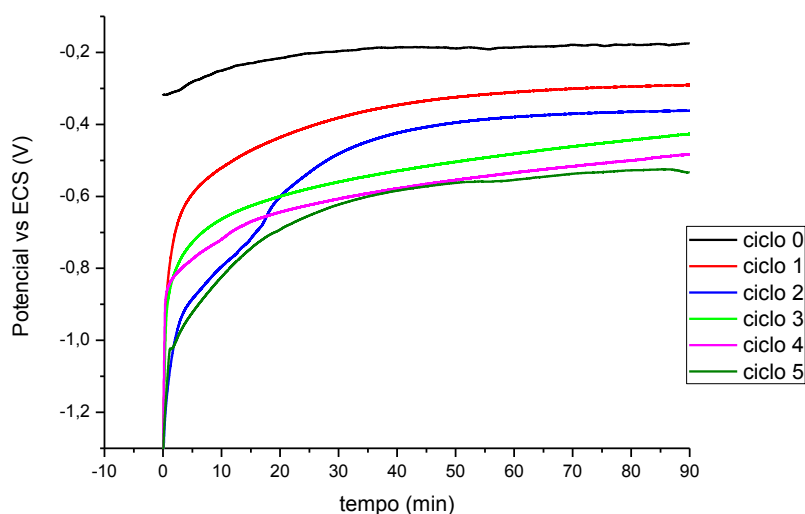


FIGURA 92 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 20 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM², COM VOLTAMETRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (--) CICLO 1 (--)CICLO 2 (--) CICLO 3 (--) CICLO 4 (--) CICLO 5

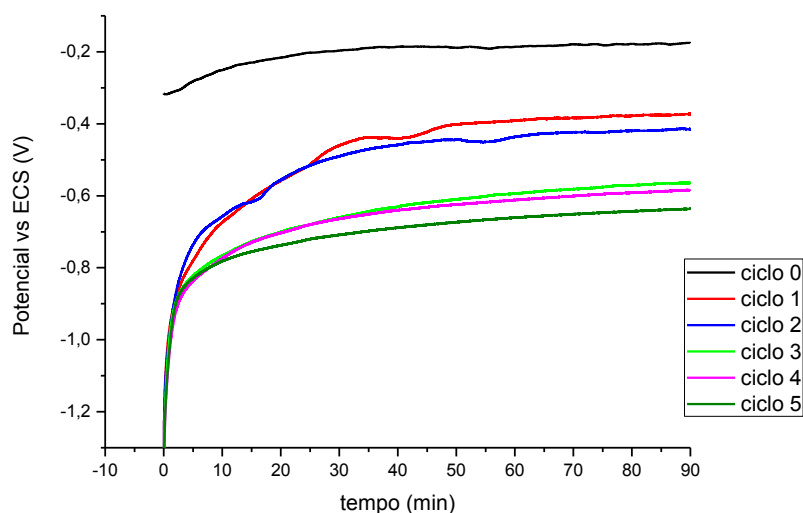


FIGURA 93- POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA TÂNTALO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 30 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM², COM VOLTAMENTRIA CÍCLICA ANTECEDENDO OS CICLOS DE CARREGAMENTO (--) CICLO 0 (-) CICLO 1 (-) CICLO 2 (-) CICLO 3 (-) CICLO 4 (-) CICLO 5